Über

die quantitative Trennung des Zinks

von

Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt

durch

Schwefelwasserstoff in schwach mineralsaurer Lösung.

Über
die quantitative Trennung des Zinks
von
Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt
durch
Schwefelwasserstoff in schwach mineralsaurer Lösung.

Von der K. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung
der Würde eines **Doktors der technischen Wissenschaften**
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUDOVIC.
MIBL.

Vorgelegt von
Hans Vestner aus München.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

München 1909.
Druck von L. Mössl (Inh. Fritz Voglrieder) Klenzestrasse 34.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch chemischen Laboratoruim der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, dem Assistenten am genannten Laboratorium, Herrn Dr. K. Daniel, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0107

Bei der auch heute in der qualitativen Analyse noch allgemein gültigen, auf Grund praktischer Erwägungen geschaffenen Gruppierung der Metalle nach dem Verhalten ihrer Lösungen gegen Schwefelwasserstoff gehören die im Titel genannten gemeinschaftlich einer Klasse an, deren Glieder dadurch gekennzeichnet sind, dass ihre Lösungen bei Gegenwart freier Mineralsäure durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden. Bereits im Jahre 1858 hat indes R. Grundmann[1]) festgestellt, dass aus einer freie Salzsäure enthaltenden Zinksulfatlösung unter Einhaltung gewisser Koncentrationsbedingungen der Zinkgehalt durch Schwefelwasserstoff vollständig abgeschieden werden kann. Seit dieser Zeit hat eine Reihe anderer Autoren diese Angaben bestätigt und Pufahl[2]) bezeichnet die Fällung des Zinks aus schwach mineralsaurer Lösung geradezu als die genaueste aller Bestimmungsmethoden für dieses Metall. Da nun Mangan-, Eisen-, Nickel- und Kobaltlösungen schon bei Gegenwart sehr geringer Mengen freier

[1]) Journ. pr. Chem. **73.** (1858) 242.

[2]) Lunge, chem. techn. Untersuchungsmeth. 4. Auflage (1900) II. 313; 5. Auflage (1905) II. 315.

Mineralsäure durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gefällt werden, so konnte die Möglichkeit, auf dieses anscheinend grundsätzlich verschiedene Verhalten ein Verfahren für die quantitative Trennung des Zinks von den genannten Metallen zu gründen, naturgemäss nicht übersehen werden. Tatsächlich liegt auch bereits eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung vor, über die später ausführlicher referiert werden soll. Jedenfalls geht aus dem Gesagten hervor, dass das Zink im Gegensatz zum Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt analytisch, wenn auch als Grenzfall, zur Klasse derjenigen Metalle zu zählen ist, deren Lösungen auch bei Gegenwart freier Mineralsäure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, eine Eigenschaft, die sich auch aus seiner Stellung im periodischen System als Glied der Reihe Magnesium, Zink, Kadmium, Quecksilber erwarten lässt. Der Umstand, dass es in der analytischen Systematik unter die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung nicht fällbaren Metalle eingereiht wird, findet wohl darin seine Begründung, dass bisher mehr Wert auf die Nichtfällbarkeit desselben aus stärker mineralsauren Lösungen, bezw. auf seine Trennung von den Metallen der sogenannten Schwefelwasserstoffgruppe gelegt wurde. Tatsächlich ist der Unterschied zwischen beiden Gruppen nur ein gradueller und es ist leicht verständlich, dass das Zink mit Rücksicht auf einen bestimmten Zweck bald der einen, bald der andern Gruppe zugerechnet werden kann.

Die zahlreichen Methoden, welche zur quantitativen Trennung des Zinks von je einem der übrigen im Titel genannten Metalle in Vorschlag gebracht wurden, gründen sich bekanntlich auf eine ganze Reihe unter sich prinzipiell verschiedener

chemischer Vorgänge. So benützen wir gegebenen Falls Verschiedenheiten im Verhalten zu gewissen, namentlich organischen Salzlösungen in der Siedehitze (Acetate, Succinate) oder auch genau neutralisierter, wässriger Lösungen (Herrschel's Saturationsverfahren). Bekannt ist ferner die Anwendung des Baryumkarbonates, des Kaliumnitrites in essigsaurer Lösung, des Wasserstoffsuperoxydes in ammoniakalischer Lösung, des Schwefelwasserstoffes in saurer oder cyankalischer Lösung, ferner gewisser organischer aromatischer Fällungsreagentien, (Nitroso-β-Naphtol, Dicyandiamid) etc.

Handelt es sich daher um die summarische Abscheidung des Mangans, Eisens, Nickels, Kobalts einerseits, von Zink andrerseits, so lässt sich eine solche Aufgabe zur Zeit überhaupt nur auf Grund des Verhaltens angesäuerter Lösungen dieser Metalle gegen Schwefelwasserstoff lösen [1]). Ueber die Versuche, hiefür die günstigsten Arbeitsbedingungen festzustellen, liegt bereits eine ziemlich umfangreiche Literatur vor. Zunächst war man bestrebt, eine geeignete Säure ausfindig zu machen, deren Gegenwart die Vollständidkeit der Zinkfällung nicht beeinträchtigt, die aber das Mitausfallen der Sulfide der übrigen Metalle zu verhindern vermag. Die Versuche erstreckten sich zunächst auf organische Säuren. So wurde

[1]) Ein zweites älteres, zuerst von Berzelius [Jahresbericht **21**. 1444—145; 1841] angegebenes Verfahren, das auf der Verflüchtigung des Zinks aus einem Gemisch von Nickeloxydul und Zinkoxyd bei Gegenwart organischer Reduktionsmittel (Zuckerkohle) beruht, und das sicher ebenso bei Gegenwart von Mangan, Eisen und Kobalt durchführbahr ist, wurde von Klaye und Deus [Z. anal. Ch. **10**. 192—193. 1871] auf seine Brauchbarkeit geprüft und hat nie weitere Verbreitung gefunden; es wird jetzt wohl kaum mehr benützt.

vorgeschlagen, in essigsaurer,[1]) ameisensaurer,[2]) bernsteinsaurer,[3]) citronensaurer[4]) Lösung zu arbeiten. Doch vermochte keine dieser Methoden ihren Zweck vollständig zu erfüllen. Entweder war der Zinkniederschlag mit dem Sulfide des beigemengten Metalles verunreinigt oder die Fällung nicht vollständig und in den Fällen, in welchen dies zutraf, die Beschaffenheit des Zinksulfidniederschlages zur Ueberführung in wägbare Form ungeeignet. Mehr Erfolg schienen die Versuche zu versprechen, die auf die Abscheidung des Zinks aus schwach mineralsaurer Lösung abzielten. Die bisher nach dieser Richtung unternommenen Versuche führten zu Vorschlägen, die indes augenscheinlich noch weiterer Ergänzungen, namentlich hinsichtlich einer schärferen Umgrenzung der einzuhaltenden Bedingungen bedürfen. Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, das Verhalten schwach saurer Lösungen des Zinks, Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts gegen Schwefelwasserstoff eingehender zu studieren, um auf Grund der dabei gewonnenen Erfahrungen zu einer genauen und gleichzeitig den praktischen Anforderungen Rechnung tragenden quantitativen Trennung des Zinks von den übrigen genannten Metallen zu gelangen. Gleichzeitig wurde angestrebt, sämtliche im Laufe der Arbeit auftretende Sulfidniederschläge womöglich durch Abrösten direkt in wägbare Form überzuführen und auf diese Weise

---

[1]) Mittasch, Z. f. anal. Chem. **42**. (1903) 492. Vergl. auch F. Mayer Ber. d. chem. Ges. **22**. (1889) 2627 und S. Bein, Repert. d. anal. Ch. **6**. (1886) 275.

[2]) W. Funk, Z. f. anal. Chem. **45**. (1906) 489.

[3]) Neumann, Z. f. anal. Ch, **28**. (1889) 57.

[4]) Beilstein, Ber. d. chem. Ges. **41**. (1880) 279, desgl Z. f. Chemie und Pharmacie 1860.

umständliche, zeitraubende und auch mit Verlusten verbundene Zwischenoperationen auszuschalten.

Kontroll-Material.

1. Eine bereits vorrätige
normale Zinksulfatlösung,
deren Gehalt durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Abrösten des Sulfids nach G. Weiss[1]) bestimmt wurde; er ergab sich zu 39,81 g Zinkoxyd in 1 l gegen 40,70 g.

(i = 0,9782)

2. Eine normale Zinkchloridlösung.

Als Ausgangsmaterial zu deren Herstellung diente reinster Zinkvitriol von Merck in Darmstadt, welcher vor seiner Verwendung nochmals umkristallisiert wurde. Um noch vorhandene Spuren von Verunreinigungen zu entfernen, wurden 160 g in 1 l Wasser unter Zusatz von 2 ccm 6 fach norm. Salzsäure (ca. $^1/_{100}$ norm.) gelöst und mit 5 ccm gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser ein kleiner Sulfidniederschlag gefällt, von dem anzunehmen ist, dass er neben Zinksulfid sämtliche etwa anwesenden Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe enthält. Dieser wurde einige Stunden absitzen gelassen, sodann filtriert und das Filtrat auf 5 l gebracht.

Durch einstündiges Einleiten eines flotten Schwefelwasserstoffstromes wurde nun das gesamte Zink ge-

---

[1]) Ueber die quantitative Bestimmung und Trennung von Zink und Nickel, Inauguraldissertation. München, 1906.

fällt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaktion dekantiert. Der Niederschlag wurde auf ein mit verdünnter Salzsäure extrahiertes Filter [1]) gebracht, mit Wasser ausgewaschen, in reiner Salzsäure gelöst und der Ueberschuss derselben durch Abdampfen entfernt. Dann wurde mit Wasser aufgenommen, in einen Mischzylinder filtriert und auf 950 ccm aufgefüllt. Zwecks einer ungefähren Gehaltsbestimmung wurden 10 ccm herauspipettiert und wie oben bei der Zinksulfatlösung bereits erwähnt, deren Gehalt an Zinkoxyd zu 43,73 g in 1 l gegen 40,70 g bestimmt. Das noch vorhandene Volumen musste also im Verhältnis 40,70 : 43,73 verdünnt werden, um die ursprünglich gewünschte Konzentration zu erzielen.

Von der so erhaltenen Lösung pipettierte ich 2 mal 10 ccm in kleine Wägegläschen, bestimmte das Gewicht (10,5785 g und 10,5465 g) und führte darauf in jeder der beiden Proben eine Zinkbestimmung aus und zwar in diesem Falle nach der pag. 82—84 beschriebenen, von mir als zuverlässig ausprobierten Methode, da mir daran lag, den Gehalt meiner Lösung genau zu ermitteln. Die beiden Bestimmungen ergaben

0,3970 gr. Zn O und 0,3961 g Zn O.

In Mittel: 0,3965 g Zn O.

Demnach pro 1000 g Lösung 37,54 g Zn O.

Um bei der Probenahme von Temperaturschwankungen unabhängig zu sein, zog ich vor, das jeweilige Volumen aus dem Gewichte der Lösung zu berechnen. Zu diesem Zweck bedurfte ich noch des spezifischen Gewichtes der Lösung, das ich durch zwei Pyknometerwägungen zu 1,0562 bei 15° bestimmte. Die

---

[1]) Um den Eisengehalt des Filtrierpapieres zu entfernen.

von mir entnommenen beiden Proben entsprechen also einem genauen Volumen von

$$\frac{10{,}5785}{1{,}0562} = 10{,}0157 \text{ ccm und } \frac{10{,}5465}{1{,}0562} = 9{,}9853 \text{ ccm}$$

10,0157 ccm enthalten 0,3970 g Zn O
9,9853 „ „ 0,3961 „ „ „
20,0010 ccm enthalten 0,7931 g Zn O

Demnach ermittelt sich der wirkliche Gehalt meiner Lösung nach der Gleichung

$$20{,}0010 : 0{,}7931 = 1000 : x$$

zu 39,65 g Zn O in 1 l gegen 40,70 g

(i = 0,9742)

3. Reinstes Stangenzink

von Merck mit einem Eisengehalt von 0,07 %.

4. Eine bereits vorrätige

normale Mangansulfatlösung,

mit einem Gehalt von 38,09 g Manganoxydoxydul in 1 l gegen 38,17 g

(i = 0,9978)

5. Eine normale Manganchlorürlösung, welche folgendermassen hergestellt wurde: 200 g reinstes kristallisiertes Sulfat wurde in 2 l $^1/_{10}$ norm. Salzsäure gelöst, in die Lösung eine Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet und von dem entstandenen geringen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde mit Natronlauge bis zum Eintritt einer kleinen Fällung versetzt, nochmals $^1/_2$ Stunde Schwefelwasserstoff zur Abscheidung etwa vorhandener Spuren von Zink, Eisen, Nickel, Kobalt eingeleitet und filtriert. Je $^1/_4$ des erhaltenen Filtrats wurde auf 2 l verdünnt, zum Kochen erhitzt, Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und unter andauerndem Kochen und Einleiten von Schwefelwasserstoff solange Ammo-

niak in kleinen Proben zugefügt, bis alles Mangan abgeschieden war; auf diesem Wege wurde immer die grüne Modifikation erhalten. Nach mehrmaligem Dekantieren mit heissem Wasser wurde filtriert, heiss ausgewaschen und in warmer Normal-Salzsäure gelöst. Die von den vier Proben vereinigten salzsauren Lösungen wurden behufs Verflüchtigung der freien Salzsäure fast zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Schwefels auf das ursprüngliche Volumen von 2 l gebracht. Auf Grund zweier Gehaltsbestimmungen mittels ammoniakalischen Wasserstoffsuperoxydes, nach denen die Lösung um ein Geringes unter normal war, wurde auf das berechnete Volumen eingedampft und in zwei gewogenen Proben dieser Lösung (s = 1,0520 bei 15°) nach der oben genannten Methode der genaue Gehalt zu 0,3844 g Mn_3O_4 in 1 l*) gegen 0,3817 g ermittelt.

(i = 1,0071)

6. Eine $^1/_{10}$ normale Ferroammonsulfatlösung, dargestellt durch Auflösen des $^1/_{10}$ Normalgewichtes von reinem, nach Mohr [1]) dargestelltem Ferroammonsulfat in Wasser und Verdünnen dieser Lösung auf 1 l; der Gehalt an Eisenoxyd entsprach demnach 2,663 g in 1 l.

(i = 1)

7. Eine normale Eisenchloridlösung, zu deren Herstellung reinstes, käufliches, sublimiertes Eisenschlorid diente, welches ohne weitere Reinigung verwendet werden konnte. Auf Grund einer Gehalts-

*) 1000 g der Lösung = 36,54 g Mn_3O_4.

[1]) Lehrb. d. ch. anal. Titriermeth. 7. Aufl. (1896) 217.

bestiummung desselben wurde die dem Normalgewicht entsprechende Menge abgewogen, in 950 ccm. $^1/_{10}$ norm. Salzsäure gelöst und auf Grund einer weiteren Bestimmung durch Verdünnung mit der berechneten Menge $^1/_{10}$ norm. Salzsäure die gewünschte Konzentration erzielt. Unter Berücksichtigung des spezifischen Gewichtes (s = 1,0574 bei 15°) wurde der genaue Gehalt nach der pag. 55 beschriebenen Methode zu 26,33 g Fe_2O_3 in 1 l*) gegen 26,63 g ermittelt.

(i = 0,9886)

8. Klavierdraht mit einem Eisengehalt von 99,70%.

9. Eine bereits vorrätige

$^1/_5$ normale Nickelammonsulfatlösung,

deren Gehalt 7,47 g Nickeloxydul in 1 l betrug.

(i = 1)

10. Eine vorrätige

normale Nickelchlorürlösung,

deren Gehalt auf elektrolytischem Wege zu 37,86 g Nickeloxydul in 1 l**) gefunden wurde gegen 37,35 g Das spezifische Gewicht bei 15° betrug 1,0589.

(i = 1,0137)

11. Eine normale Kobaltsulfatlösung, hergestellt durch Auflösen des Normalgewichtes von reinem, garantiert nickelfreiem Kobaltsulfat von Kahlbaum in Wasser und Verdünnung auf 1 l; Gehalt an Kobalt 29,5 g in 1 l.

(i = 1)

12. Eine vorrätige

normale Kobaltchlorürlösung,

deren Gehalt an Kobalt nach Uebelhör (pag. 59)

---

*) 1000 g = 24,90 g Fe_2O_3. **) 1000 g = 35,75 g Ni O.

zu 29,10 g in 1 l gefunden wurde gegen 29,5 g
Das spezifische Gewicht bei 15° betrug 1,05705.
(i = 0,9864)
1000 g der Lösung = 27,35 g Co.

Experimenteller Teil.

I.

Ueber das Verhalten neutraler und schwach mineralsaurer Sulfat- und Chloridlösungen des Zinks, Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts gegen Schwefelwasserstoff.

Zink.

Wenn oben bereits darauf hingewiesen wurde, dass die Abscheidung des Zinks aus schwach mineralsaurer Lösung nach den Angaben einer Reihe von Autoren (Grundmann[1]), Treadwell[2]), Weiss[3]) vollständig gelingt, so darf dabei nicht übersehen werden, dass auch gegenteilige Meinungen geäussert wurden. So hat z. B. L. Schneider[4]) auf Grund sorgfältiger Untersuchungen festgestellt, dass aus einer Lösung, die in 1 l 2 g Zink enthält noch 2 mg = 0,1 % Zink nicht ausgefällt werden; demnach müssen

---

[1]) Journ. pr. Chem. **73**. (1858) 242.
[2]) Z. f. anorg. Chem. **26**. (1901) 104.
[3]) Inauguraldissertation, München 1906.
[4]) Oesterr. Z. f. Berg- und Hüttenwesen **29**. (1881) 523.

den oben genannten Autoren kleine, in den Filtraten verbleibende Zinkmengen entgangen sein. In der Tat können solche, wenn sie auf ein grosses Flüssigkeitsquantum, wie es die Filtrate ja meist darstellen, verteilt sind, leicht übersehen werden, da durch Schwefelammon auch nach mehrstündigem Stehen keine Trübung eintritt. Bei den Versuchen von Weiss wurde aus dem Ausbleiben einer solchen auf die Abwesenheit von Zink geschlossen und so, wie spätere Versuche zeigten, ein, wenn auch sehr kleiner, aber immerhin bestimmbarer Zinkgehalt der Filtrate übersehen. Unter Benützung dieser Erfahrung stellte ich nun eine grössere Reihe von Versuchen an, um die Bedingungen zu ermitteln, unter denen der nichtfällbare Zinkrest den geringsten Betrag erreicht, wobei dieser, falls er überhaupt nicht gleich Null gemacht werden kann, seiner Grösse nach bestimmt werden sollte.

Dem nachfolgenden Berichte über die von mir ausgeführten Versuchsreihen sei Folgendes vorausgeschickt:

1. Bei sämtlichen Fällungen wurde der Schwefelwasserstoff so rasch eingeleitet, als ohne Verluste möglich war, da Vorversuche ergeben haben, dass bei langsamem Einleiten die Zinkfällung weit weniger rasch und auch viel unvollständiger erfolgt.

2. Von der Bestimmung der Hauptzinkmengen wurde vorerst Abstand genommen und nur die zunächst interessierenden, in den Filtraten bleibenden kleinen Zinkreste bestimmt. Wie bereits oben erwähnt, werden stark verdünnte Zinklösungen durch Schwefelammon auch nach längerem Stehen nicht gefällt. Um dies zu erreichen, ist es nach meiner Erfahrung notwendig, die Flüssigkeit nach vorhergegangener

Konzentration auf ca. 20 ccm mit Schwefelammon zu versetzen, gelinde anzuwärmen und mehrere Stunden stehen zu lassen. Das auf diese Art gemeinschaftlich mit einem fast nie fehlenden kleinen Eisengehalt abgeschiedene Zinksulfid wurde mit $^1/_{10}$ norm. Ammonnitratlösung, welcher einige Tropfen Schwefelammon zugefügt wurden, ausgewaschen, wieder in Salzsäure gelöst und das Eisen nach vorhergegangener Oxydation bei Gegenwart von Chlorammon durch Ammoniak gefällt. In diesem Filtrat wurde nun durch Schwefelammon reines Zinksulfid abgeschieden, nach 12stündigem Stehen in Salpetersäure aufgelöst und die Lösung, welche nur Nitrat neben kleinen Sulfatmengen enthalten konnte, in einem gewogenen Tiegel zur Trockene verdampft und in Oxyd übergeführt. Durch eine besondere Versuchsreihe, über die später referiert werden soll,*) habe ich festgestellt, dass Sulfatmengen, bis 80 mg Oxyd entsprechend, tatsächlich quantitativ durch Glühen über dem Gebläse in Oxyd übergeführt werden können. Da die von mir zu bestimmenden Zinkmengen im Maximum 5 mg Oxyd betragen konnten, durfte ich unbedenklich diese einfache und rasch zum Ziel führende Methode anwenden.

3. Alle Versuche wurden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

4. Zur Selbstkontrolle setzte ich stets Versuchspaare an.

---

*) Versuche No. 411—416.

Fällung aus Sulfatlösungen.

a) Bei Abwesenheit freier Säure.

1. Versuchsreihe.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3981 g Zn O).

Geändert wurde:

Die Einleitungsdauer und die Zinkkonzentration.

Die Niederschläge fielen sofort dichtflockig aus und waren leicht filtrierbar; die anfangs etwas trüben Filtrate klärten sich nach ein- bis zweimaligem Zurückgiessen der zuerst durchlaufenden Anteile. Wie schon bemerkt, beziehen sich die in den Tabellen eingetragenen Werte auf die in den Filtraten verbleibenden kleinen Zinkreste.

No.	Einl. Dauer	$^1/_{10}$ norm.* Koncentr.		$^1/_{20}$ norm. Koncentr.		$^1/_{30}$ norm. Koncentr.	
		mg Zn O.					
1—6	15′	2,2	2,3	1,6	1,5	0,9	0,8
7—12	20′	1,7	2,0	1,3	1,5	1,3	1,2
13—18	30′	1	0,9	0,9	0,8	0,6	0,6
19—24	45′	0,9	0,7	0,8	0,9	0,6	0,5
25—30	1 h	0,6	0,5	0,6	0,6	0,5	0,6

* Vol. = 100 ccm, bei $^1/_{20}$ norm. = 200 ccm, bei $^1/_{30}$ norm. = 300 ccm.

Hieraus folgt:

1. Unter sonst gleichen Umständen verringern sich die in Lösung verbleibenden Zinkmengen mit zu-

nehmender Einleitungsdauer doch verläuft die Fällung des Zinks aus neutraler Lösung selbst bei einstündigem Einleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes nicht quantitativ. Die in den Filtraten verbleibenden Zinkreste sind aber so gering (ca. 0,1 %), dass sie noch innerhalb der üblich zulässigen Fehlergrenzen liegen.

2. Der Einfluss der Konzentration tritt nur deutlich bei kurzer Einleitungsdauer hervor. Mit Zunahme derselben verschwinden die Unterschiede, so zwar, dass bei einer Einleitungsdauer von 1 Stunde der Verdünnungsgrad sich überhaupt nicht mehr bemerklich macht.

2. Versuchsreihe

Die Tatsache, dass kleine Zinkreste überhaupt nicht vollständig durch Schwefelwasserstoff aus neutralen Zinksulfatlösungen gefällt werden können, liess vermuten, dass die Ursache in der Anreicherung der Wasserstoffionen in der Lösung seine Begründung finden könne. Andrerseits ist es möglich, dass die kleinen, nicht ausfallenden Zinkmengen kolloidal gelöst bleiben. Beide Ursachen können beseitigt oder wenigstens veringert werden durch Zusatz von Ammonsalzen, mit deren Verwendung bereits Treadwell[1]) günstige Erfahrungen gemacht hat. In dieser Versuchsreihe sollte nun der Einfluss wechselnder Mengen von Ammonsulfat auf die Vollständigkeit der Fällung untersucht werden.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3981 g Zn O), die Zinkkonzentration ($^1/_{10}$ norm., also Fällungsvolumen = 100 ccm) und die Einleitungsdauer (1 Stunde).

[1]) Z. f. anorg. Ch. **26**. (1901) 104.

Geändert wurde:

Der Gehalt an Ammonsulfat.

Die Niederschläge waren, wie bei der vorhergegangenen Versuchsreihe dichtflockig. Die Filtrate gingen rasch und klar durch mit Ausnahme des letzten Versuchspaares (No. 39 und 40, 4 norm.), welches Trübung ergab und sehr langsam durchs Filter ging. Diese günstigen Eigenschaften sind lediglich der Einwirkung des Ammonsalzes zuzuschreiben; bei den gleichen Versuchen der Reihe 1 hatte sich immer anfänglich Trübung ergeben.

Ammonsulfatgehalt									
$^1/_{10}$ norm.		$^1/_2$ norm.		norm.		2 norm.		4 norm.	
No. 31	No. 32	No. 33	No. 34	No. 35	No. 36	No. 37	No. 38	No. 39	No. 40
mg. Zn O.									
0,7	0,8	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,3	0,6	0,7

Hieraus folgt:

Die in Lösung verbleibenden kleinen Zinkreste sind abhängig von der gewählten Ammonsalzkonzentration und zwar sind dieselben am geringsten bei ein- bis zweifach normalem Gehalt. Sie betragen, wie schon am geringen Volumen der nachgefällten Sulfidniederschläge sofort in die Augen fällt, nur ungefähr die Hälfte der bei Abwesenheit von Ammonsalz in den Filtraten verbleibenden Zinkreste; natürlich wird man die Normalkonzentration vorziehen, um nicht unnötiger Weise grössere Salzmengen in die Lösung zu bringen.

Um auch darüber Aufschluss zu erhalten, ob bei Normalammonsalzgehalt mit der Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffes ohne Schaden herabgegangen

werden kann, wiederholte ich Versuch No. 35 und 36 unter Aenderung der Einleitungsdauer.

15′		30′		45′	
No. 41	No. 42	No. 43	No. 44	No. 45	No. 46
mg Zn O.					
1,2	1,3	1,1	0,9	0,3	0,3

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass bei Normalammonsulfatkonzentration bereits $^3/_4$ stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff genügt, um dasselbe Resultat zu erzielen, wie bei 1 stündiger Einleitungsdauer ohne Anwendung des Salzes.

b) Bei Gegenwart freier Säure.

3. Versuchsreihe.

Da es besonders für Trennungszwecke von Vorteil sein kann, das Zink statt aus neutraler aus schwach saurer Lösung zu fällen, wurden darüber Versuche angestellt, in welcher Weise ein etwa vorhandener Gehalt an freier Schwefelsäure die Vollständigkeit der Zinkfällung beeinflusst.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3981 g Zn O), die Zinkkonzentration ($^1/_{10}$ norm.) und die Einleitungsdauer (1 Stunde).

Geändert wurde:

Der Gehalt an freier Schwefelsäure.

Die Niederschläge waren zum Unterschied von den in den beiden ersten Versuchsreihen erhaltenen körnig, die Filtrate sofort klar. Bei Versuch No. 47 u. 48 (H_2SO_4 = $^1/_{10}$ norm.) fiel ein eigentlicher Niederschlag überhaupt nicht aus; es war nur eine

rechte Trübung zu bemerken und ein festsitzender Beschlag an der Stelle, an welcher das Einleitungsrohr die Glaswand berührte.

Schwefelsäurekoncentration					
$^1/_{10}$ norm.		$^1/_{100}$ norm.		$^1/_{1000}$ norm.	
No. 47	No. 48	No. 49	No. 50	No. 51	No. 52
mg Zn O.					
Hauptmenge im Filtrat	1,0	0,9	0,6	0,6	

Hieraus folgt:

1. In einer, in Bezug auf freie Schwefelsäure $^1/_{10}$ norm. Zinksulfatlösung bleibt auch bei Anwendung eines raschen Schwefelwasserstoffstromes die grösste Menge des vorhandenen Zinkgehaltes in Lösung. Jedenfalls geht aber deutlich hervor, dass diese Koncentration noch nicht genügt, die Fällung des Zinksulfids vollständig zu verhindern.

2. Um den in Lösung verbleibenden Zinkrest auf das bei den früheren Versuchen erreichte Minimum zurückzudrängen, ist es erforderlich, die freie Schwefelsäure nur in $^1/_{1000}$ norm. Koncentration zur Anwendung zu bringen.

4. Versuchsreihe.

Nach den günstigen Erfahrungen, die mit der Verwendung von Normalammonsulfat gemacht wurden, lag es nahe, den Einfluss desselben auch bei Gegenwart ursprünglich vorhandener freier Säure zu kontrollieren.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3981 g Zn O), die Zinkkoncentration ($^1/_{10}$ norm.), die Einleitungsdauer (1 Stunde) und der Ammonsalzgehalt ($^1/_{10}$ norm.)

Geändert wurde:
der Gehalt an freier Schwefelsäure.

Bei Versuchspaar No. 53 u. 54 ($H_2SO_4 = {}^1/_{10}$ norm.) fiel sofort ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag aus, jedenfalls merklich mehr, als bei dem entsprechenden Versuchspaar (No. 47 u. 48) ohne Ammonsulfatgehalt. Niederschläge und Filtrate wie bei vorhergehender Versuchsreihe.

Schwefelsäurekoncentration					
$^1/_{10}$ norm.		$^1/_{100}$ norm.		$^1/_{1000}$ norm.	
No. 53	No. 54	No. 55	No. 56	No. 57	No. 58
mg Zn O.					
Im Filtrat bedeutender Niederschlag		0,3	0,3	0,2	0,3

Daraus folgt, dass die Anwendung von Ammonsulfat in Normalkoncentration die schädliche Einwirkung freier Schwefelsäure zum grossen Teil aufhebt und dass hiebei ein Gehalt von $^1/_{100}$ norm. Schwefelsäure, der bei den Versuchen No. 49 u. 50 noch ca. 1 mg in Lösung hielt, diesen Betrag auf $^1/_3$ verringert.

Um Erfahrungen darüber zu sammeln, in wiefern die bei der Fällung entstehende freie Säure bei längerem Stehen auf das schon gebildete Zinksulfid rückwirkt, stellte ich noch einige Versuche darüber an unter Einhaltung der bei Versuch No. 55 u. 56 gewählten Bedingungen.

Zeitdauer des Stehens			
3 h.		24 h.	
No. 59	No. 60	No. 61	No. 62
mg Zn O.			
0,6	0,7	4,3	4,5

Hieraus geht hervor, dass die frei gewordene Säure bei längerem Stehen erheblich lösend auf das gefällte Sulfid einwirkt; es empfiehlt sich also, tunlichst rasch nach der Fällung zu filtrieren.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Fällung aus Sulfatlösungen.

1. Die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff aus neutraler oder schwach schwefelsaurer Lösung ist keine absolute; doch gelingt es durch geeignete Wahl der Koncentration und passende Zuschläge dieselbe zu einer praktisch vollständigen zu machen.

2. Der Grad der Vollständigkeit der Fällung hängt ab von der Dauer der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes, der Koncentration in Bezug auf Zink, freie Säure und Ammonsalz.

a. Die Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffs beträgt am besten 1 Stunde (Versuchsreihe 1); in normal ammonsalzhaltigen Lösungen kann diese Zeitdauer auf $^3/_4$ Stunden ermässigt werden (Vers. 45 u. 46).

b. Die Koncentration in Bezug auf Zink ist insofern auf die in Lösung bleibenden Zinkmengen von Einfluss, als dieselben mit wachsender Verdünnung abnehmen; diese Beziehung tritt jedoch nur deutlich hervor, bei einer Einleitungsdauer bis zu $^3/_4$ Stunden bei einstündigem Einleiten ist ein Unterschied nicht mehr bemerkbar (Versuchsreihe 1). Die nicht ausfallenden Zinkmengen erreichen hier ihr Minimum (0,1 %) bereits bei $^1/_{10}$ norm. Koncentration; durch weitere Verdünnung ist es nicht gelungen, die Fällung zu einer noch vollständigeren zu machen (Vers. 25—30).

c. Ein ursprünglich vorhandener Gehalt an freier Schwefelsäure äussert bis zu einem Verdünnungsgrad von $^1/_{1000}$ norm. keine nachteilige Wirkung (Vers. 51 u. 52).

d. Ein Zusatz von Ammonsulfat, und zwar soviel, dass die Lösung bezüglich des Salzes normal ist, wirkt durchaus vorteilhaft, insofern, als er die Vollständigkeit der Fällung aus neutraler und saurer Lösung begünstigt, insbesondere aber den schädlichen Einfluss freier, sowohl bei der Fällung gebildeter als auch ursprünglich bereits vorhandener Säure bis zu einem gewissen Grad zu verringern vermag. Nur in ammonsalzhaltigen Lösungen gelang es, die nicht ausfallenden Zinkmengen auf 0,05 % herabzudrücken, (Vers. 35 u. 36) Mengen, die bereits in die allgemein zugelassenen Fehlergrenzen fallen. Dieses günstige Ergebnis wurde durch einen ursprünglich vorhandenen Gehalt an freier Säure von $^1/_{100}$ norm. Koncentration nicht nachteilig beeinflusst (Vers. 55 u. 56), während bei Abwesenheit von Ammonsalz diese Säurekonzentration bereits Nachfällungen im dreifachen Betrage ergab (Vers. 49 u. 50).

e. Ein längeres Stehen des Zinkniederschlages ist zu vermeiden, da die freigewordene Säure offenbar in dem Maasse lösend einwirkt, als der Schwefelwasserstoff abdunstet (Vers. 59 u. 62). Ist sofortiges Filtrieren nicht möglich, so ist jedenfalls nochmaliges Einleiten eines raschen Schwefelwasserstoffstromes nach dem Stehenlassen zu empfehlen.

Fällung aus Chloridlösungen.

Da in der Praxis Fälle vorkommen, bei denen die Zinkabscheidung durch Schwefelwasserstoff aus Chloridlösungen erfolgen muss, wurden noch Versuche darüber angestellt, in wieweit die bisher festgestellten Fällungsbedingungen für diesen Fall übernommen werden können. Schon durch Vorversuche wurde ermittelt, dass tatsächlich nicht unwesentliche

Veränderungen an den für Sulfatlösungen als praktisch befundenen Vorschriften vorzunehmen sind. Insbesondere zeigte sich, dass es weit schwieriger gelingt, eben denselben Grad von Vollständigkeit der Fällung zu erzielen, wie beim Arbeiten mit Sulfatlösungen. Schon gleich von vornherein wurde auf eine eigene Untersuchung bezüglich der Einleitungsdauer des Schwefelwasserstoffes Abstand genommen und dieselbe auf eine Stunde festgesetzt, da eine Abkürzung bereits bei Anwendung von Sulfatlösungen nur unter besonders günstigen Bedingungen sich als zulässig erwies. Die übrigen Fällungsvorschriften wurden nach denselben Grundsätzen variiert, wie bei den Sulfatlösungen.

a. Fällungen bei Abwesenheit freier Säure.

1. Versuchsreihe.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3965 gZn O) und die Einleitungsdauer (1 Stunde); geändert wurde: die Zinkkoncentration.

Das Sulfid fiel weit langsamer aus, wie bei den Sulfatlösungen, die Filtrate gingen auffallend schlecht und lange trüb durch und zwar hielt die Trübung mit abnehmender Koncentration an.

$^1/_{10}$ norm. Koncentr.		$^1/_{20}$ norm. Koncentr.		$^1/_{30}$ norm. Koncentr.	
No. 63	No. 64	No. 65	No. 66	No. 67	No. 68
mg Zn O					
3,8	4,0	3,2	3,5	1,1	1,0

Hieraus folgt:

1. Die Vollständigkeit der Fällung ist wesentlich abhängig von der Koncentration der Zinkchloridlösung.

2. Auch bei Anwendung einer $^1/_{30}$ norm. Lösung gelingt es nicht, die ins Filtrat übergehenden Zinkreste auf die beim Arbeiten mit Sulfatlösungen erreichten geringen Werte herabzudrücken.

2. Versuchsreihe.

Diese Reihe sollte über den Einfluss von Ammonsalz Aufschluss geben.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3965 g Zn O), die Zinkkoncentration ($^1/_{30}$ norm.) und die Einleitungsdauer; (1 Stunde).

Geändert wurde:

Der Gehalt an Chlorammon.

Der Gehalt an Ammonsalz machte sich insofern sofort bemerklich, als die Filtrate nach kurzer Zeit klar und ziemlich rasch durchs Filter gingen.

Chlorammongehalt					
norm.		$^1/_{10}$ norm.		$^1/_{100}$ norm.	
No. 69	No. 70	No. 71	No. 72	No. 73	No. 74
mg Zn O					
2,4	2,7	0,7	0,8	1,2	1,5

Daraus folgt:

1. Der Zusatz von Chlorammon bewirkt durchwegs eine Verringerung der nicht ausfallenden Zinkmengen.

2. Während bei Anwendung von Sulfatlösungen Normalammonsulfat notwendig war, um die Nachfällungen auf ein Minimum zu beschränken, genügt hier bereits $^1/_{10}$ norm. Koncentration.

b) Fällungen bei Anwesenheit freier Säure.

3. Versuchsreihe.

Fällung aus schwach salzsauren Lösungen.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3965 g Zn O), die Zinkkonzentration ($^1/_{30}$ norm.) und die Einleitungsdauer (1 Stunde).

Geändert wurde:

Der Gehalt an freier Salzsäure.

Da sich bereits bei den Sulfatlösungen ergeben hatte, dass eine Säurekonzentration von $^1/_{10}$ norm. freier Säure den grössten Teil des Zinks in Lösung zu halten vermag, wurde hier ein Versuch mit dieser Konzentration nicht gemacht.

Die Filtrate waren bei $^1/_{100}$ norm. Säuregehalt sofort klar, das Zink fiel aber nicht gleich aus; im Gegensatz hiezu ergab $^1/_{1000}$ norm. Konzentration sofortige Zinkfällung, jedoch längere Zeit trübe Filtrate.

Salzsäurekoncentration			
$^1/_{100}$ norm.		$^1/_{1000}$ norm.	
No. 75	No. 76	No. 77	No. 78
mg Zn O			
1,9	2,1	0,9	1,1

Es ergibt sich, dass ein ursprünglich vorhandener Säuregehalt von $^1/_{1000}$ norm. Konzentration die im Filtrat bleibenden Zinkmengen nicht vergrössert, während $^1/_{100}$ norm. Säure bereits die Fehler auf das Doppelte erhöht.

4. Versuchsreihe.

Fällung bei Anwesenheit von Ammonsalz neben freier Säure.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3965 g Zn O), die Zinkkoncentration ($^1/_{30}$ norm.), der Chlorammongehalt ($^1/_{10}$ norm.) und die Einleitungdauer (1 Stunde).

Geändert wurde:

Der Gehalt an freier Salzsäure.

Die Filtrate waren auch bei $^1/_{1000}$ norm. Salzsäuregehalt im Gegensatz zu voriger Versuchsreihe sofort klar.

Salzsäurekoncentration											
$^1/_{100}$ norm.		$^1/_{200}$ norm.		$^1/_{300}$ norm.		$^1/_{400}$ norm.		$^1/_{500}$ norm.		$^1/_{1000}$ norm.	
No. 79	No. 80	No. 81	No. 82	No. 83	No. 84	No. 85	No. 86	No. 87	No. 88	No. 89	No. 90
mg Zn O											
1,8	1,5	0,8	0,6	0,3	0,2	0,7	0,5	0,8	0,6	0,5	0,7

Daraus folgt, dass der Zusatz von Chlorammon einen deutlich bemerkbaren, günstigen Einfluss ausübt, so zwar, dass das Minimum der nichtausfallenden Zinkmengen bei $^1/_{30}$ norm. Salzsäuregehalt und $^1/_{10}$ norm. Chlorammongehalt unter Beibehaltung der bisher angewandten Bedingungen erreicht wird.

5. Versuchsreihe.

Da in manchen Fällen mit Rücksicht auf die spätere Verarbeitung der Filtrate ein Zusatz von Ammonsalz vermieden werden muss, so wurden noch einige Versuche darüber angestellt, ob sich dieses durch Chlorkalium gleicher Koncentration ($^1/_{10}$ norm.) ersetzen liesse.

Konstant blieb:

Die Zinkmenge (10 ccm Lösung = 0,3965 g Zn O), die Zinkkonzentration ($^1/_{30}$ norm.), der Chlorkaliumgehalt ($^1/_{10}$ norm.) und die Einleitungsdauer (1 Stunde).

Geändert wurde:

Der Gehalt an freier Salzsäure.

Die Filtrate verhielten sich ebenso wie die chlorammonhaltigen.

Salzsäurekoncentration					
$^1/_{100}$ norm.		$^1/_{300}$ norm.		$^1/_{1000}$ norm.	
No. 91	No. 92	No. 93	No. 94	No. 95	No. 96
mg Zn O					
3,1	2,9	2,1	2,3	2,4	1,9

Es ist deutlich ersichtlich, dass Chlorkaliumzusatz unter sonst gleichen Bedingungen weit weniger günstig auf die Vollständigkeit der Zinkfällung einwirkt wie Chlorammon.

Zusammenstellung der Ergebnisse der Fällung aus Chloridlösungen.

1. Auch aus neutraler oder schwach salzsaurer Chloridlösung ist die Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff keine absolute; doch kann sie, wenn auch schwieriger, ebenso wie bei der Fällung aus Sulfatlösung zu einer praktisch vollständigen gestaltet werden.

3. Während die Zinkkonzentration nicht über $^1/_{30}$ norm. (1. Versuchsreihe) und der Gehalt an freier Säure nicht über $^1/_{300}$ norm. (Versuchsreihe 4), ohne schädlichen Einfluss auszuüben, betragen darf, kann der Gehalt an Chlorammon auf $^1/_{10}$ norm. ermässigt werden. Die übrigen Fällungsbedingungen

decken sich mit den bereits bei den Sulfatlösungen angeführten.

Gesamtübersicht.

Als beste Fällungsbedingungen für das Zink durch Schwefelwasserstoff sind nach den vorhergegangenen Versuchen folgende zu erachten:

	Sulfatlösung	Chloridlösung
Einleitungsdauer	1 h	1 h
Zinkkonzentration	$^1/_{10}$ norm.	$^1/_{30}$ norm.
Säuregehalt	$^1/_{100}$ norm. H_2SO_4	$^1/_{300}$ norm. HCl
Ammonsalzgehalt	norm. $(NH_4)_2SO_4$	$^1/_{10}$ norm. NH_4Cl.

Hiezu ist zu bemerken, dass die für Zink und freie Säure angegebenen Konzentrationen maximale Grenzwerte darstellen, welche nur für den Fall genau berücksichtigt werden müssen, dass auf die Bestimmung der im Filtrate verbleibenden Zinkmengen verzichtet werden soll. Hat man jedoch die Absicht, diese wieder zugewinnen, so kann man natürlich je nach den Umständen ohne Schaden für das Endergebnis innerhalb gewisser Grenzen von denselben abweichen. Die Grösse der in solchen Fällen nicht ausfallenden Zinkmengen lässt sich jeweils aus den einschlägigen Tabellen direkt entnehmen oder mit Hilfe derselben schätzungsweise vorausbestimmen.

Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt.

Während uns über die Fällung des Nickels und Kobalts aus neutralen und schwach mineralsauren Lösungen durch die Untersuchungen Baubignys[1])

[1]) Action de l'hydrogène sulfuré sur la solution du sulfate de nickel à froid. Compt. Rend. **94.** 1183—1186, 1251—1253, 1417—1419, 1595—1598. (1882) — **95.** 34—36. (1882) — **105.** 751—754, 806—809, (1887).

eine ganze Reihe von experimentell ermittelten Daten zur Verfügung stehen, ist über das Verhalten der Mangan- und Eisenlösungen, ausser den allgemein bekannten, in die Lehr- und Handbücher übergegangenen, unbestimmten Angaben nichts Genaueres bekannt. Um nun die speziellen, für Trennungszwecke wichtigen Bedingungen zu ermitteln, bei denen die Salze der genannten Metalle durch Schwefelwasserstoff in neutraler, bezw. schwach saurer Lösung nicht mehr zersetzt werden, habe ich unter Veränderung der Metall- und Säurekonzentration Versuchsreihen angestellt, deren Ergebnisse aus den folgenden Tabellen ersichtlich sind. Konstant blieb bei diesen Versuchen das Volumen (100 ccm) und die Einleitungsdauer (1 Stunde). Die übrigen Bedingungen decken sich mit den früher beim Zink bereits angeführten.

Fällungen bei Abwesenheit freier Säuren.

a. Sulfatlösungen.

No.	Metall Koncentr.	Mn		$Fe^{\cdot\cdot}$		Ni		Co	
		mg		mg		mg		mg	
97—104	$^1/_{10}$ norm.	0,2	0,3	1,7	1,5	6,3	5,8	92,7	119,4
105—112	$^1/_{100}$ norm.	0	0	0,4	0,5	1,1	1,3	4,8	4,3
113—120	$^1/_{1000}$ norm.	0	0	0	0	starke Trübung		colloidal*) gelöst	
121—128	$^1/_{10\,000}$ norm.	0	0	0	0	leichte Trübung		colloidal gelöst	

*) Auch nach 24stündigem Stehen zur Filtration ungeeignet.

b. Chlorürlösungen.

No.	Metall Koncentr.	Mn		Fe··		Ni		Co	
		mg		mg		mg		mg	
129—136	$^1/_{10}$ norm.	0	0	1,4	1,0	3,8	4,5	57,3	50,8
137—144	$^1/_{100}$ norm.	0	0	0,2	0,3	1,0	1,1	2,8	3,0
145—152	$^1/_{1000}$ norm.	0	0	0	0	leichte Färbung		colloidal*) gelöst	
153—160	$^1/_{10\,000}$ norm.	0	0	0	0	0	0	colloidal gelöst	

* Auch nach 24stündigem Stehen zur Filtration ungeeignet.

Als Ergänzung zu diesen Tabellen bemerke ich noch, dass durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in neutrale Eisenchloridlösung keine Fällung entsteht, was vorauszusehen ist, da ja infolge der primär eintretenden Reduktion zu Chlorür Salzsäure frei wird und zwar in einer Koncentration, welche weitaus genügt, um das Eisen in Lösung zu halten. Für die einschlägigen Versuche wurde eine neutrale Eisenchloridlösung in der Weise hergestellt, dass eine vorrätige, saure Normallösung mit der äquivalenten Menge Chlorammon versetzt und zur Trockene verdampft wurde. Der schön gelbrot gefärbte, körnige Abdampfrückstand löst sich mit Leichtigkeit in reinem Wasser, was bekanntlich beim Eindampfen einer Eisenchloridlösung für sich nicht zutrifft, da in diesem Fall in Wasser unlösliches, basisches Chlorid zurückbleibt.

Fällungen bei Gegenwart freier Säure.

a) Schwefelsaure Sulfatlösungen.

No.	Metall Concentr.	$^1/_{10\,000}$ norm. Schwefelsäure								$^1/_{1000}$ norm. Schwefelsäure							
		Mn		Fe··		Ni		Co		Mn		Fe··		Ni		Co	
		mg		mg		mg		mg		mg		mg		mg		mg	
161—176	$^1/_{10}$ norm.	0	0	1,2	1,4	5,0	4.0	58,4	64,9	0	0	0	0	0	0	2.3	1,6
177—192	$^1/_{100}$ norm.	0	0	0,2	0,3	1,1	0,7	3.6	3,9	0	0	0	0	0	0	0	0
193—208	$^1/_{1000}$ norm.	0	0	0	0	leichte Trüb-ung		leichte Trübung		0	0	0	0	0	0	0	0
209—224	$^1/_{10\,000}$ norm.	0	0	0	0	leichte Trüb-ung		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

b) Salzsaure Chlorürlösungen.

No.	Metall Concentr.	$^1/_{10\,000}$ norm. Salzsäure								$^1/_{1000}$ norm. Salzsäure							
		Mn		Fe..		Ni		Co		Mn		Fe..		Ni		Co	
		mg		mg		mg		mg		mg		mg		mg		mg	
225—240	$^1/_{10}$ norm.	0	0	1,2	0.8	3.0	2.7	8,7	7.2	0	0	0	0	0	0	0	0
241—256	$^1/_{100}$ norm.	0	0	0	0	leichte Trübung		0,3	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0
257—272	$^1/_{1000}$ norm.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
273—288	$^1/_{10\,000}$ norm.	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

*) Baubigny (Compt. Rend. **105**. 806 [1887]) findet bei seinen Versuchen, dass Nickel- und Kobaltsulfat, wenn sie in $^1/_{500}$ norm. Konzentration aus $^1/_{1000}$ norm. schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, nicht mehr ausfallen. Es stimmt dies bezüglich des Kobalts mit meinen Beobachtungen überein, beim Nickel genügt aber augenscheinlich eine geringere Säurekonzentration, um das Ausfallen von Sulfid zu verhindern.

Da bei Anwesenheit von $^1/_{1000}$ norm. Salzsäure überhaupt keine Fällungen mehr zu erzielen waren, so war diese Versuchsreihe mit den beiden gewählten Säurekonzentrationen ($^1/_{10000}$ norm. und $^1/_{1000}$ norm.) abgeschlossen. Bei der Fällung aus $^1/_{1000}$ norm. schwefelsauren Sulfatlösungen werden nur bei Anwesenheit von Kobalt noch kleine Sulfidniederschläge erhalten. Es wurde daher Versuch 175 und 176 und Versuch 191 und 192 wiederholt unter Anwendung von $^1/_{500}$ norm. Schwefelsäurekonzentration, wobei, wie vorauszusehen war, keine Fällung mehr eintrat.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Die durch Schwefelwasserstoff aus neutralen und sauren Lösungen ausfallenden Sulfidmengen sind abhängig:

a) Sowohl von der Natur des in der Lösung enthaltenen Kations, als auch der des Anions, und zwar nehmen mit steigendem Atomgewicht (Mn = 55, Fe = 55,88, Ni = 58,7, Co = 59[1]) die ausfallenden Sulfidmengen zu, ferner sind die aus Sulfatlösungen ausgefällten Mengen durchwegs grösser, als die aus Chloridlösungen erhaltenen.

b) Von der Konzentration der Metallsalzlösung, indem mit zunehmender Verdünnung, soweit überhaupt Niederschläge erhalten werden, auch eine Abnahme derselben eintritt. Es steht diese Beobachtung im Widerspruch mit den von Baubigny[2]) veröffentlichen Versuchsergebnissen, wonach die gefällten Nickelmengen unabhängig sind von der Metallsalzkonzentration. Dieser Widerspruch klärt sich jedoch

[1]) Das Zink mit seinem Atomgewicht 65,4 und der auffallenden Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren schliesst sich der oben genannten Reihe in natürlicher Folge an.

[2]) Compt. rend. **94**., 1183—1186 (1882).

insofern ungezwungen auf, als die Baubignyschen Angaben sich auf eine Versuchsdauer von 48 Stunden beziehen, während welcher Zeit das bereits ausgefallene Nickelsulfid noch weiter seine zersetzende Wirkung auf das in der Lösung befindliche Metallsalz ausüben konnte.

2. Bei Gegenwart freier Säure werden die ausfallenden Sulfidmengen, wie vorauszusehen war durchwegs vermindert, und zwar selbstverständlich umsomehr, je höher die Säurekonzentration steigt. Bei einem Säuregehalt von $^1/_{1000}$ norm. bleiben die Chloride und Sulfate des Mangans, Nickels und Eisens, sowie das Kobaltchlorür beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bereits vollständig in Lösung, nur aus den konzentrierteren Lösungen des Kobaltsulfats werden bei diesem Säuregehalt noch kleine Sulfidmengen gefällt (Versuch No. 175 und 176, 191 und 192), welche aber durch $^1/_{500}$ norm. Konzentration ebenfalls leicht in Lösung gehalten werden. Da das Zink unter gleichen Umständen, wie aus dem ersten Teil dieser Arbeit hervorgeht, nahezu quantitativ ausfällt, so sind damit die Grundlagen für eine quantitative Trennung des Zinks von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt gegeben, wie im dritten Teil dieser Abhandlung des näheren erörtert werden soll.

II.

Ueber die direkte Umwandlung der Sulfide von Zink, Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt in Oxyde durch Abrösten.

Das oxydierende Erhitzen von Sulfiden bei Luftzutritt (Abrösten) wurde bereits im Jahre 1838 von Rose[1]) für Eisensulfid vorgeschlagen; später wurde

[1]) Handb. d. anal. Chem. II. Aufl. 1831. 63.

auch für Zinksulfid und Mangansulfid dieselbe Behandlungsweise empfohlen. Bei der grossen Ersparnis an Zeit und Arbeit, die mit der direkten Ueberführung der Sulfide in Oxyde verbunden ist, schien es mir angebracht, sowohl die älteren Angaben auf ihre Richtigkeit und praktische Anwendbarkeit zu prüfen, als auch meine Versuche auf Nickel- und Kobaltsulfid auszudehnen. Dabei handelte es sich zunächst um eine rationelle Methode der Darstellung genannter Schwefelverbindungen, eine Aufgabe, mit der ich mich gewissermassen als Vorarbeit zuerst zu beschäftigen hatte. Bezüglich des Zinksulfids kann diese Frage bereits als gelöst betrachtet werden, wie aus meinem Berichte über die Fällung neutraler und schwach saurer Zinksalzlösungen durch Schwefelwasserstoff hervorgeht.

1. Darstellung der Sulfide des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts auf nassem Wege.

Der bisher üblichen Methode der Abscheidung der genannten Metalle durch Schwefelammon haften hauptsächlich zwei Uebelstände an:

Erstens die grösstenteils schleimige Beschaffenheit der Niederschläge und die damit verbundenen Unannehmlichkeiten bei der Weiterverarbeitung, wozu beim Nickel noch seine Löslichkeit in Schwefelammon als besonders lästig empfunden wird;

Zweitens die langsame, oft erst nach 24 stündigem Stehen vollendete Abscheidung der letzten Spuren des Sulfids.

Wohl aus diesen beiden Gründen vermied man bisher, wo nur immer möglich, derartige Sulfid-

fällungen. Die Anwendung des gleichen Prinzips, wie es sich für Zinksulfidfällungen aus schwach mineralsauren Lösungen als vorteilhaft erwies, ist nach den Versuchen, die ich über das Verhalten der betreffenden Metallsalzlösungen gegen Schwefelwasserstoff anstellte, (Nr. 97—288) als ausgeschlossen zu betrachten. Beim Nickel- und Kobaltsulfid würde zwar die Darstellung grösserer Mengen durch Fällen heisser neutraler bezw. sehr schwach saurer Lösungen möglich sein, doch sah ich von diesem Verfahren ab, da mir gleichzeitig daran lag, mit Rücksicht auf praktische Zwecke quantitative Fällungen zu erzielen. Durch die im nachstehenden beschriebene Methode gelang es mir, in jeder Beziehung einwandfreie Niederschläge herzustellen.

Arbeitsweise.

Die schwach mineralsaure Lösung [1]) wird in einem bedeckten Becherglase zum Kochen erhitzt, hierauf ein flotter Schwefelwasserstoffstrom bis zur Sättigung [2]) eingeleitet und ohne das Erhitzen zu unterbrechen, in kleinen Portionen verdünntes Ammoniak hinzugefügt, bis deutlicher Geruch darnach auftritt. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffes wird nun noch solange fortgesetzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist. Hierauf lässt man absitzen, überzeugt sich durch Zugabe eines weiteren Tropfens Ammoniak von der Vollständigkeit der Fällung, erhitzt von neuem unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Kochen und filtriert heiss. Das Nachspülen

[1]) Bei meinen Füllungen ungefähr $^1/_{10}$ norm.

[2]) Für ein Volumen von 100 ccm ist dies bereits nach einigen Minuten erreicht.

und Auswaschen geschieht mit einer kalten, schwefelammonhaltigen $^1/_{10}$ norm. Ammonnitratlösung. Die am Glase haftenden Sulfidteilchen lassen sich leicht auf mechanischem Wege loslösen und auf das Filter spülen. Hiebei ist noch folgendes zu beachten:

1. Ist die Konzentration der Fällungsflüssigkeit bezüglich freier Säure bekannt, so kann man die äquivalente Menge des Ammoniaks bereits in einer Portion hinzufügen. Hat man z. B. 100 ccm. $^1/_{10}$ norm. saure Salzlösung, so sind 10 ccm. norm. Ammoniak zum Neutralisieren der freien Säure erforderlich; kennt man ferner ungefähr die Metallkonzentration, so kann man auch hiefür die äquivalente Menge Ammoniak verwenden. Fügt man dieser noch einen kleinen Ueberschuss zu, so kann man sich in der Regel schon bei der ersten Prüfung von der Vollständigkeit der Fällung überzeugen.

2. Hat man grössere Mengen freier Säure zu neutralisieren, so wendet man am besten ziemlich starkes Ammoniak an (ca. 5 fach norm.), um eine grössere Verdünnung der Flüssigkeit und die damit verbundene Abkühlung zu vermeiden. Ist der Säuregehalt der Lösung oder das zu fällende Volumen nur gering, so kann natürlich norm. oder $^1/_{10}$ norm. Ammoniak zugegeben werden.

3. Namentlich bei Eisenfällungen ist dafür Sorge zu tragen, dass alles überschüssige Ammoniak entweder vertrieben oder durch Schwefelwasserstoff in Schwefelammon übergeführt ist, ehe man zu filtrieren beginnt. Ob das Eisen in Form von Oxyd oder Oxydul vorliegt, darauf braucht bei dieser Fällungsart keine Rücksicht genommen zu werden.

Die auf diese Weise gewonnenen Sulfidniederschläge zeichnen sich durch ihre dichte Beschaffen-

heit [1]) aus und sind leicht abzufiltrieren. Die Filtrate sind stets vollkommen klar und frei von dem auszufällenden Metalle. Bei Nickelfällungen ist darauf zu achten, dass nur ein ganz kleiner Ueberschuss von Ammoniak bei der Fällung zur Verwendung kommt, um die Bildungen grösserer Schwefelammonmengen und damit Auflösung von Nickelsulfid zu verhindern. Sollten bei unvorsichtigem Arbeiten wirklich geringe Nickelmengen in die Filtrate übergehen, so können sie durch Konzentration letzterer, leicht wieder gewonnen werden. Mit Hilfe des von mir oben empfohlenen Waschwassers gelingt es stets, trübes Durchlaufen infolge Colloidalwerdens der Sulfidniederschläge zu verhindern.

Obwohl ein Bedürfnis, Zinksulfidniederschläge nach dem eben beschriebenen Verfahren darzustellen, in Anbetracht der Möglichkeit, ein allen Ansprüchen genügendes Präparat auf anderem Wege zu erhalten, nicht besteht, habe ich trotzdem Versuche darüber angestellt. Das auf diesem Wege erhaltene Sulfid weicht aber in seinen Eigenschaften von denen der anderen Metalle sehr zu seinem Nachteil ab, es ist schleimig, schlecht filtrierbar und zeigt all die üblen Eigenschaften, die dem auf nassem Wege gefällten Zinksulfid anhaften, mit einziger Ausnahme des aus neutralen und schwach sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff erhaltenen.

Um die Anwendbarkeit der beschriebenen Fällungsmethode zur Bestimmung kleiner und kleinster Metall-

---

[1]) Beim Mangan erhält man zunächst dichtes, fleischfarbenes Sulfid, das bei längerem Kochen in die grüne, wasserfreie Modifikation übergeführt wird, die bereits früher von einer Reihe von Autoren, zuletzt namentlich von Meineke (Z. angew. Ch. 1888, 3—4) als besonders geeignet für die Weiterverarbeitung empfohlen wurde.

mengen zu prüfen, habe ich eine Versuchsreihe ausgeführt unter systematischer Aenderung der Konzentration.

v = 100 ccm.

100 ccm. $^1/_{100}$ norm. Manganchlorürlös. = 38,4 mg Mn_3O_4
100 ccm. $^1/_{100}$ norm. Eisenchloridlösung = 26,3 mg Fe_2O_3
100 ccm. $^1/_{100}$ norm. Nickelchlorürlös. = 37,8 mg Ni O.
100 ccm. $^1/_{100}$ norm. Kobaltchlorürlösung = 29,1 mg Co.

No.	Metall-Concentr.	Mn		Fe		Ni		Co	
		mg Mn_3O_4		mg Fe_2O_3		mg Ni O		mg Co	
289—296	$^1/_{100}$ norm.	38,4	38,5	26,2	26,4	37,8	37,8	29,2	29,3
297—304	$^1/_{1000}$ norm.	3,8	3,8	2,6	2,6	colloidal gelöst		3,2	2,9
305—312	$^1/_{10\,000}$ norm.	0,4	0,4	0,2	0,3	colloidal gelöst		0,3	0,3

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die Fällung des Eisens, Mangans und Kobalts nach dieser Methode bezüglich der Empfindlichkeit den höchsten Anforderungen entspricht. Bei Nickellösungen von $^1/_{1000}$ und $^1/_{10\,000}$ norm. Konzentration bleibt allerdings das Metallsulfid kolloidal gelöst und kann weder durch längeres Stehen noch durch Erhitzen zur Abscheidung gebracht werden. Um aus solch verdünnten Lösungen trotzdem den Nickelgehalt quantitativ herauszubringen, empfiehlt sich, die von G. Weiss[1]) beschriebene Methode anzuwenden, die darin besteht, dass die Fällung in einer essigsauren Ammoniumacetatlösung vorgenommen wird; (norm. Ammoniumacetat, $^1/_{10}$ norm. Essigsäure) das Einleiten des Schwefelwasserstoffes

[1]) Inauguraldissertation, München 1906.

erfolgt bei Siedehitze und wird bis zum Erkalten fortgesetzt. Nach diesem Verfahren wurden folgende zwei Versuche ausgeführt.

$$v = 100 \text{ ccm.}$$

100 ccm. $^1/_{10}$ norm. Nickelchlorürlösung = 37,8 mg. Ni O.

No.	Metall Concentr.	Ni
		mg Ni O
313	$^1/_{1000}$ norm.	3,7
314	$^1/_{10\,000}$ Conc.	0,4

2. Abrösten der Sulfide.

Zink.

Die ersten Versuche, Zinksulfid in Oxyd zu verwandeln, rühren von Abich [1]) her, später beschäftigten sich der Reihe nach mit dieser Frage Finkener [2]), Talbot [3]), Blount [4]), Hattensaur [5]) und Weiss [6]). Während nach einem Teil dieser Autoren die vollständige Ueberführung des Sulfids in Oxyd ohne Einschränkung gelingt, behaupten andere, dass dies nur bei Anwendung kleiner Substanzmengen möglich sei. Um mir hierüber Gewissheit zu verschaffen, stellte ich eine grössere Reihe von Versuchen an.

---

[1]) Rose, Handb. d. anal. Chem. 3 Aufl. pag. 94 (1834).
[2]) Handb. d. anal. Chem. v. Rose pag. 117 (1871).
[3]) Am. Journ. of science (Sill) 1871 [2] L. 244.
[4]) Chemikerz. 1893 I. 918.
[5]) Chemikerz. **29**. 1037. (1905).
[6]) Inauguraldissertation München 1906.

Röstversuche im Muffelofen unter Verwendung eines gewöhnlichen Porzellantiegels.

Der bei 105° getrocknete Niederschlag wurde mit einem Platinspatel vorsichtig vom Filter gelöst, in einen gewogenen Tiegel gebracht, ganz allmählig vorgeröstet und dann eine Stunde in der Muffel geglüht. Die Reste auf dem Filter wurden mit Salpetersäure in einen zweiten gewogenen Tiegel gelöst, eingedampft, und nachdem die Asche des ausgewaschenen Filters hinzugegeben war, geglüht. Da zwei Versuche (Nr. 315 und 316) um ca. 50 mg. zu hohe Resultate ergaben, wurde diese Art der Abröstung aufgegeben. Die Auflösung des so erhaltenen Zinkoxydes in Salzsäure gab mit Chlorbaryum einen ganz beträchtlichen Niederschlag von Baryumsulfat, wodurch erwiesen ist, dass neben Oxyd auch erhebliche Mengen von Sulfat gebildet werden, welche augenscheinlich deshalb der Dissoziation entgehen, da sie äusserlich bereits von einer Oxydschicht umschlossen werden.

Röstversuche im Goochtiegel.

a) Im Muffelofen.

Die Sulfidniederschläde wurden in Goochtiegel filtriert, bei 105° getrocknet und sodann im Muffelofen geglüht. Die Zinkreste im Filtrat wurden wie früher bestimmt und der Hauptmenge zugezählt. Anfängliche Trübungen der Filtrate wurden bald dadurch behoben, dass die Asbestdecke des Tiegels vor dem Filtrieren befeuchtet und die Saugpumpe ganz allmählig in Tätigkeit gesetzt wurde. Abgeröstet wurde je $^3/_4$ Stunden bis zur Konstanz.

Versuch No. 317.

0,3728 g Zn ergaben: 0,4627 g Zn O = 99,72 % Zn
0,07 % Fe
99,79 %

Versuch No. 318.

0,3659 g Zn ergaben: 0,4547 g Zn O = 99,85 % Zn
0,07 % Fe
99,92 %

Versuch No. 319.

0,4089 g Zn ergaben: 0,5082 g Zn O = 99,86 % Zn
0,07 % Fe
99,93 %

Versuch No. 320.

0,2096 g Zn ergaben: 0,2606 g Zn O = 99,95 % Zn
0,07 % Fe
100,02 %

Versuch No. 321.

0,3562 g Zn ergaben: 0,4429 g Zn O = 99,91 % Zn
0,07 % Fe
99,98 %

Versuch No. 322.

0,3337 g Zn ergaben: 0,4148 g Zn O = 99,87 % Zn
0,07 % Fe
99,94 %

Da nicht in allen Laboratorien ein Muffelofen zur Verfügung steht, wurde die Ueberführung in Oxyd auch im Hempel'schen Röstofen probiert. Zwei angesetzte Versuche (No. 323 und 324) ergaben viel zu niedere Resultate. Da am Tiegelrand nach dem Glühen ein weisser Beschlag von Zinkoxyd zu beobachten war, und da bei fortgesetztem Glühen stetig Gewichtsabnahme festgestellt werden konnte, darf

man mit Sicherheit annehmen, dass die Verluste sich als eine Folge der reduzierenden Einwirkung der Flammengase darstellen. Der Hempelofen ist also für unsere Zwecke ungeeignet.

b) Im elektrischen Ofen.

Bei einer der letzten Zinkanalysen konnte das Gewicht des Zinkoxyds im Muffelofen nicht zur Konstanz gebracht werden. Fünfmal $^3/_4$ stündiges Glühen ergab jedesmal eine Abnahme von 0,2—0,3 mg. Durch nähere Untersuchung wurde ermittelt, dass die Muffel kleine Sprünge zeigte und die Verluste der reduzierenden Wirkung der Feuergase zuzuschreiben waren, welche durch die Risse eintreten konnten. Um derartige Einflüsse sicher auszuschalten, wurden einige Röstversuche im elektrischen Widerstandsofen (Heräus) angestellt und je $^3/_4$ Stunden bis zur Konstanz geglüht. Die erhaltenen, nachstehend verzeichneten Resultate waren viel zu hoch; dies ist wohl darauf zurückzuführen, dass im elektrischen Ofen der Luftzutritt sehr beschränkt ist, während in der Muffel ein beständiger Luftstrom zirkuliert.

Versuch No. 325.

0,2731 g Zn ergaben: 0,3432 g Zn O = 100,95 % Zn
0,07 % Fe
101,02 %

Versuch No. 326.

0,3369 g Zn ergaben: 0,4225 g Zn O = 100,76 % Zn
0,07 % Fe
100,83 %

Um zu erfahren, ob diese hohen Resultate lediglich auf eine unvollständige Abröstung bezw. intermediäre Sulfatbildung zurückzuführen seien, wurden

die beiden Zinkoxydniederschläge in reiner schwefelsäurefreier Bromsalzsäure gelöst und eingedampft. Nach der Aufnahme mit verdünnter Salzsäure wurde heiss Chlorbaryum zugegeben, das ausgefallene Baryumsulfat bestimmt und als SO_3 in Anrechnung gebracht.

Versuch No. 325 ergab:

10,6 mg $BaSO_4$ = 3,6 mg SO_3

Versuch No. 326 ergab:

9,7 mg $BaSO_4$ = 3,3 mg SO_3

Zieht man diesen Wert vom Rohzinkoxyd ab und berechnet den Prozentgehalt zuzüglich 0,07 % Eisen, so ergibt sich für

No. 325 99,92 % und für
No. 326 99,97 % Zink.

Die folgenden Versuche beschäftigen sich mit der Frage, in welcher Form der Schwefel im Zinkoxyd enthalten ist, als Sulfid- oder Sulfatschwefel; während nämlich ersterer ungefähr $^1/_7$ des Baryumsulfatgewichtes ausmacht, beträgt letzterer bereits $^1/_3$ desselben. Bei der Auflösung in Bromsalzsäure wird sämtlicher Schwefel in Sulfatschwefel übergeführt; um nun den wirklichen Gehalt an Sulfatschwefel zu ermitteln, wurden noch 2 Proben im Heräusofen abgeröstet und in reiner Salzsäure gelöst.

Versuch No. 327.

0,3267 g Zn ergaben: 0,4082 g ZnO = 100,38 % Zn
0,07 % Fe
100,45 %

Versuch No. 328.

0,2602 g Zn ergaben: 0,3238 g ZnO = 99,98 %
0,07 % Fe
100,05 %

No. 327 ergab: 4,4 mg $BaSO_4$ = 1,5 mg SO_3
No. 328 ergab: 2,1 mg $BaSO_4$ = 0,7 mg SO_3

Nach Abzug vom Zinkoxyd und Umrechnung in Prozente resultieren für

No. 327 100,02 % und für
No. 328 99,82 % Zink

Wäre wirklich nebenbei noch Sulfidschwefel vorhanden, so fiele dieser kaum merklich ins Gewicht.

Diese Erfahrungen liessen es als angebracht erscheinen, auch die im Muffelofen erhaltenen Zinkoxydniederschläge auf einen etwaigen Gehalt an Schwefel zu prüfen. Zur Voruntersuchung wurden 0,2606 g auf diese Weise erhaltenes Zinkoxyd in reiner Bromsalzsäure gelöst, mittels Chlorbaryum wie früher geprüft und das ausgefallene Baryumsulfat bestimmt; es ergab sich ein Gewicht von 4,5 mg. Dieses hohe Resultat machte eine genaue Prüfung des Zinkoxydes auf einen Gehalt an Sulfid- bezw. Sulfatschwefel nötig. Zu diesem Zweck wurden drei Zinkbestimmungen angesetzt.

Versuch No. 329.

0,3019 g Zn ergaben: 0,3758 g ZnO = 99,94 % Zn
0,07 % Fe
100,01 %

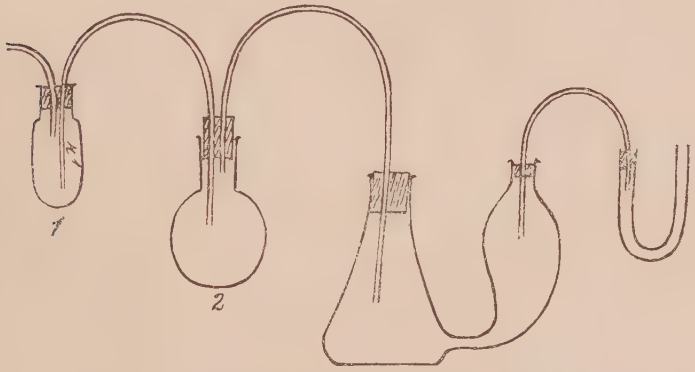
Versuch No. 330.

0,2846 g Zn ergaben: 0,3542 g ZnO = 99,98 % Zn
0,07 % Fe
100,05 %

Versuch No. 331.

0,3140 g Zn ergaben: 0,3908 g ZnO = 99,89 % Zn
0,07 %
99,96 %

Zur Prüfung auf Sulfid- und Sulfatschwefel wurden die Zinkoxydniederschläge in nachstehend skizziertem Apparat zersetzt.



Kölbchen 1 dient zur Aufnahme der Zersetzungssäure (6fach norm. Salzsäure). Das eigentliche Zersetzungsgefäss (Kölbchen 2) enthält die auf Schwefel zu prüfende Substanz; daran schliesst sich ein einfaches Absorptionssystem, bestehend aus einer Vollhard'schen Vorlage und einem angeschlossenen U-Rohr. Als Absorptionsflüssigkeit dient ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung, Röhrchen r_1 ist innerhalb des Stopfens gleitend verschiebbar und zu Beginn des Versuches so eingestellt, dass es unmittelbar unter dem Stopfen mündet. Sämtliche Reagentien wurden auf Gehalt an Schwefelsäure untersucht und als frei davon befunden. Nachdem der Apparat beschickt und auf gasdichten Abschluss geprüft ist, wird ein mässig rascher Kohlensäurestrom behufs Verdrängung der Luft durch den Apparat geleitet. Schiebt man hierauf Kölbchen 1 am Röhrchen r_1 in die Höhe, so wird in dem Masse als dieses letztere (r_1) in die

Flüssigkeit eintaucht, die Salzsäure nach Kölbchen 2 herübergedrückt und zur Zersetzung der Substanz verwendet. Beim Erhitzen entweicht der Sulfidschwefel als Schwefelwasserstoff, wird in der Vorlage aufgefangen und zu Ammonsulfat oxydiert; der Sulfatschwefel bleibt als solcher in Zersetzungskölbchen zurück. Beide Lösungen wurden hierauf getrennt eingedampft[1]) und je eine Schwefelsäurebestimmung ausgeführt.

Versuch No. 329 ergab:
Sulfidschwefel = 2,2 mg $BaSO_4$ = 0,3 mg S
Sulfatschwefel = 5,2 mg $BaSO_4$ = 1,8 mg SO_3

Versuch No. 330 ergab:
Sulfidschwefel = 1,4 mg $BaSO_4$ = 0,2 mg S
Sulfatschwefel = 4,6 mg $BaSO_4$ = 1,6 mg SO_3

Versuch No. 331 ergab:
Sulfidschwefel = 4,3 mg $BaSO_4$ = 0,7 mg S
Sulfatschwefel = 3,0 mg $BaSO_4$ = 0,8 mg SO_3

Der Sulfidschwefel kommt bei den Resultaten nur mit der Hälfte seines Gewichtes in Anrechnung, da die andere Hälfte durch den Sauerstoff des Zinkoxydes kompensiert wird. Übrigens ist die Sulfidschwefelmenge in der Regel so klein, dass sie das Endresultat überhaupt kaum zu beeinflussen vermag. Im Gegensatz hiezu sind die Sulfatschwefelmengen ziemlich beträchtlich; zieht man beide von dem Zinkoxydbruttogewicht ab, so ergeben sich für die drei ausgeführten Versuche folgende Resultate:

No. 329 99,54% Zink
No. 330 99,59% „
No. 331 99,64% „

[1]) die sulfatschwefelhaltige nach vorhergegangener Filtration des Asbestes.

Es fällt hiebei auf, dass die Werte viel zu niedrig sind. Da nach den Versuchen auf Seite 46 die Bruttowerte trotz des Schwefelgehaltes die richtigen Prozentzahlen nicht oder nur unwesentlich übersteigen, so kann es weiter nicht überraschen, dass nach Abzug des Schwefels zu niedrige Resultate auftreten. Es handelt sich bei den Bruttowerten augenscheinlich um Kompensationsresultate, indem der durch den Schwefelgehalt bedingte Überschuss durch einen Verlust irgend welcher Art ausgeglichen wird. Auf welche Ursache diese Verluste zurückzuführen sind, zeigte mir eine Beobachtung, die ich gelegentlich eines Röstversuches machte. Ich bemerkte nämlich trotz vorsichtigen und ganz allmähligen Einschiebens eines mit vorgetrocknetem Zinksulfid beschickten Goochtiegels in den Muffelofen das Auftreten eines weissen Rauches. Bei näherer Untersuchung des Tiegels zeigte sich an den oberen Partieen ein weisser Beschlag, der sich als Zinkoxyd erwies.

Um über die sich verflüchtigenden Mengen noch genauer Aufschluss zu bekommen, stellte ich zwei Versuche in der Weise an, dass ich je ca. 0,3 g Zink in der bisher üblichen Weise auf Zinksulfid verarbeitete und die beschickten Goochtiegel, mit gewogenen Deckeln versehen, in den erhitzten Muffelofen brachte. Nach $^3/_4$stündigem Rösten fand sich an der Innenseite der Deckel ein namentlich in der Hitze deutlich bemerkbarer Zinkoxydbeschlag.

Die Bestimmung dieser Deckelbeschläge ergab:

No. 332 2,0 mg ZnO
No. 333 1,6 „ ZnO.

Es bestätigt sich demnach die oben ausgesprochene Vermutung, dass hier ein Ausgleich von Fehlern mit entgegengesetzten Vorzeichen stattfindet. Für die

Praxis mag sich diese Bestimmungsmethode sehr wohl eignen, dagegen ist vorauszusehen, dass Änderungen in den Versuchsbedingungen, ferner in der Art der Röstöfen Verhältnisse schaffen können, bei denen die Kompensation nur teilweise eintritt; jedenfalls ist es geboten, für bestimmte Fälle sich von dem Grad der Kompensation durch Versuche zu überzeugen. Da ich aber für meine Zwecke einer zuverlässigen und einwandfreien Bestimmungsmethode bedurfte, so gab ich das Röstverfahren auf und arbeitete ein neues aus, das im Prinzip darin beruht, das gefällte Zinksulfid in Salzsäure zu lösen, das Chlorid vollständig in Nitrat und dieses endlich durch Glühen in Oxyd überzuführen. Belege für die Brauchbarkeit dieser Methode finden sich im Anhang pag. 84.

Mangan.

Die quantitative Überführung von Mangansulfid in Oxydoxydul durch Abrösten wurde bereits von Finkener[1]) empfohlen, später hat Meineke[2]) dasselbe Verfahren angewandt, genauer beschrieben und seine Versuche mit Zahlen belegt. Um mich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, habe ich selbst noch eine Reihe von Manganbestimmungen ausgeführt, indem ich das Sulfid nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren darstellte und den Niederschlag nach dem Trocknen direkt in Oxydoxydul überzuführen versuchte.

Angewandt wurden je:

10 ccm. Manganchlorürlösung[3]) = 0,3844 g Mn_3O_4.

[1]) Rose, Handb. d. anal. Ch. 6. Aufl. 1871. S. 79.

[2]) Zeitschr. f. angew. Ch. 1888. S. 5.

[3]) Zunächst gewogen, das Vol. berechnet u. auf 10 ccm reduziert.

Abröstversuche im Platintiegel.

Das trockene Sulfid wurde samt Filterasche im Platintiegel zunächst gelinde, dann eine Stunde bei voller Flamme überm Brenner geglüht und dabei folgende Resultate erzielt:

Versuch No. 334.

nach 60′ Glühdauer: 0,3908 g Mn_3O_4
„ 120′ „ : 0,3865 g „ „

Die Zuhilfenahme des Gebläses ergab noch:

15′ Glühdauer: 0,3855 g Mn_3O_4
30′ „ : 0,3847 g „ „
45′ „ : 0,3846 g „ „ ;

letztes Gewicht blieb konstant.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass die Hitze des Bunsenbrenners nicht ausreicht, um Mangansulfid in Oxydoxydul überzuführen, sondern dass ein Gebläse erforderlich ist. Zwei weitere Proben wurden deshalb nach leichtem Vorrösten direkt eine Stunde auf dem Gebläse geglüht; sie ergaben:

Versuch No. 335 0,3845 g Mn_3O_4
„ „ 336 0,3843 g „ „

Im elektrischen Ofen und in der Muffel erfolgte keine weitere Gewichtsabnahme. Die Proben erwiesen sich bei der Prüfung als vollständig frei von Schwefel, sowie frei von Kieselsäure.

Manche Literaturangaben befürworten die Anwendung von Ammonkarbonat zur rascheren Zersetzung des intermediär gebildeten Sulfates; um zu ermitteln, ob sich durch Zugabe dieses Salzes eine Verminderung der Röstdauer erzielen liesse, wurde eine Probe nach dem Vorrösten und Wiedererkalten mit einer Messerspitze voll Ammonkarbonat gemengt, ge-

linde erhitzt und eine halbe Stunde auf dem Gebläse geglüht; das konstante Gewicht betrug:

Versuch No. 337 0,3841 g Mn_3O_4.

Die Anwendung von Ammonkarbonat führt leicht zu mechanischen Verlusten; deshalb wurde angestrebt, durch Umwenden mit einem Platinspatel dieselbe Wirkung zu erreichen. Das leicht vorgeröstete Sulfid wurde auf das Gebläse gebracht und nach $^1/_4$ stündigem Glühen gewendet; etwa am Spatel haftende Teilchen wurden mit einem Stückchen aschefreien Filtrierpapier entfernt und dieses in den Tiegel gegeben. Auch hier war die Abröstung bereits nach einer halben Stunde vollendet.

Versuch No. 338 0,3842 g Mn_3O_4.
Versuch No. 339 0,3844 g Mn_3O_4.

Röstversuche im Porzellantiegel.

Unter Zugrundelegung obiger Erfahrungen wurden noch einige Bestimmungen im Porzellantiegel ausgeführt. Versuch No. 340 ergab nach Glühen auf dem Gebläse und jedesmaligem Umwenden:

nach 30′ Glühdauer 0,4158 g Mn_3O_4
„ 45′ „ 0,3934 g Mn_3O_4
„ 60′ „ 0,3861 g Mn_3O_4
„ 75′ „ 0,3841 g Mn_3O_4

Etwas schneller vollzog sich die Abröstung in einem hohen Tiegel, (Rose'sche Form) wo nach 1 stündigem Abrösten und einmaligem Umwenden

Versuch No. 341 0,3841 g Mn_3O_4

als konstant erhalten wurden.

Im Muffelofen gelang die Abröstung ohne Umwenden in $^3/_4$ Stunden, wie Versuch No. 342 zeigt; er ergab:

0,3845 g Mn_3O_4.

Auch die Verwendung eines Goochtiegels lieferte so ein günstiges Resultat:

Versuch No. 343 0,3847 g Mn_3O_4

Daraus geht hervor, dass die Abröstung des Mangansulfids am besten im Platintiegel überm Gebläse vorgenommen wird (Glühdauer 1 Stunde). Steht ein Muffelofen zur Verfügung, so kann auch ein Porzellantiegel zur Anwendung gelangen.

Eisen.

Bereits im Jahre 1831 schreibt Rose[1]): „Wenn man das Eisensulfid stark glüht, und den Zutritt der Luft nicht hemmt, so kann es dadurch schon vollständig in Eisenoxyd verwandelt werden. Hiezu gehört indessen eine Hitze, die durch eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzug nicht gut hervorgebracht werden kann; es ist dies indessen leicht zu bewirken, wenn man das Eisensulfid mit dem Filtrum in eine kleine tarierte Platinschale oder in einen Platintiegel legt und dieses dann in der Muffel eines kleinen Probierofens glüht". Später[2]) fügt er dieser Angabe hinzu, dass man kleine Mengen von Eisensulfid nur im Platintiegel bei Zutritt der Luft zu glühen brauche, um sie vollständig in Oxyd zu verwandeln. 1851 empfiehlt er, zur vollständigen Vertreibung der Schwefelsäure Ammonkarbonat anzuwenden und beim Glühen genau darauf zu achten, dass tatsächlich Gewichtskonstanz erreicht wird. Auch Finkener[3]) gibt an, dass das Eisensulfid beim Glühen unter Luftzutritt vollständig in Eisenoxyd übergeht. In neuerer Zeit ist dieses Verfahren ausser Gebrauch gekommen, wohl aus dem Grunde, weil die Fällung als Sulfid

[1]) Rose, Handb. d. anal. Ch. 2. Aufl. 1831. 63.
[2]) Rose, Handb. d. anal. Ch. 3. Aufl. 1834. 68.
[3]) Handb. d. anal. Ch. v. Rose. 2. Bd. 97.

überhaupt nur mehr in Ausnahmefällen zur Anwendung gelangt.

Für die folgenden Versuche diente als Ausgangsmaterial Klavierdraht mit einem Eisengehalt von 99,70 %.

Röstversuche.

Das gewonnene Eisensulfid wurde getrocknet, das Filter für sich verascht, und nachdem die Hauptmenge des Sulfids hinzugefügt worden war, im gewöhnlichen unbedeckten Tiegel bei voller Bunsenbrennerflamme geglüht.

Versuch No. 344.

0,1888 g Fe ergaben: 0,2681 g Fe_2O_3 = 99,34 % Fe.

Versuch No. 345.

0,3383 g Fe ergaben: 0,5136 g Fe_2O_3 = 99,36 % Fe; in der Muffel erfolgte nach weiterem $^1/_2$ stündigem Glühen keine Gewichtsänderung.

Diese Resultate sind nach den bisher im hiesigen Laboratorium ausgeführten Bestimmungen mit Sicherheit als zu niedrig anzunehmen. Ein Mindergehalt könnte vielleicht auf noch vorhandenes Oxydul, herrührend von der reduzierenden Wirkung der Filterkohle, zurückzuführen sein. Deshalb wurde in jeden der beiden Tiegel einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure gegeben, diese vorsichtig abgeraucht und nochmals geglüht; das Gewicht blieb jedoch das gleiche.

Nach diesen Versuchen mussten mechanische Verluste eingetreten sein; um solche zu verhindern, wurde der Tiegel vor dem Abrösten bedeckt. Bei der Abnahme des Deckels zeigten sich an seiner Innenseite zahlreiche Oxydpartikelchen. Da nun das gefällte Eisensulfid sehr stark wasserhaltig ist, und da der Schwefel beim Rösten ziemlich schnell wegbrennt, so war in nicht genügend vorsichtigem Erhitzen und

der damit verbundenen plötzlichen Entwicklung von Schwefeldämpfen und Wasser der Grund dieser mechanischen Verluste gefunden, zugleich aber auch der Weg zu deren Beseitigung gegeben.

Bei den folgenden Abröstungen wurde der das Sulfid enthaltende bedeckte Tiegel eine Viertelstunde über kleiner Flamme auf einer Asbestplatte vorgetrocknet, sodann $^1/_4$ Stunde ganz gelinde vorgeröstet und eine weitere halbe Stunde auf dem Bunsenbrenner geglüht. Nach dem Erkalten war die Innenseite des Deckels frei von Oxydteilchen, auch ergab die Wägung einen dem theoretischen Werte sehr nahekommenden Prozentgehalt, nach welchem das gewogene Eisenoxyd fast genau dem angewandten Ausgangsmaterial entsprach.

0,2809 g Fe ergaben: 0,4002 g Fe_2O_3 = 99,69 % Fe.

Nimmt man ein Gebläse zu Hilfe, so vermindert sich die Abröstdauer auf $^1/_4$ Stunde; vier weitere auf diese Weise behandelten Proben ergaben:

Versuch No. 347.

0,3009 g Fe ergaben: 0,4285 g Fe_2O_3 = 99,61 % Fe.

Versuch No. 348.

0,3044 g Fe ergaben: 0,4339 g Fe_2O_3 = 99,72 % Fe.

Versuch No. 349.

0,3126 g Fe ergaben: 0,4454 g Fe_2O_3 = 99,69 % Fe.

Versuch No. 350.

0,2432 g Fe ergaben: 0,3467 g Fe_2O_3 = 99,74 % Fe.

Das Oxyd war frei von Schwefel, sowie von Kieselsäure.

Nickel.

Nach Finkener[1]) gelingt es, Nickelsulfid vollständig in schwefelsäurefreies Oxyd zu verwandeln,

[1]) Handb. d. anal. Ch. v. Rose, 138.

wenn man dasselbe nach dem Trocknen und Verbrennen des Filters mit etwas starker Salpetersäure behandelt, abdampft und glüht. Nach Weiss[1]) ist die direkte Ueberführung des Sulfids in Oxyd ohne Anwendung von Salpetersäure durch Glühen im Muffelofen möglich. Die folgenden Versuche dienen zur Kontrolle und dehnen sich auf Abröstversuche überm Gebläse, im Muffel- und elektrischen Ofen aus.

Zur Fällung wurden verwendet:

10 ccm Nickelchlorürlösung[2]) = 0,3786 g NiO.

Röstversuche im Platintiegel.

Bereits bei ganz gelindem Erhitzen überm Brenner fing das Sulfid zu schmelzen an und in kurzer Zeit bedeckte die geschmolzene Masse den ganzen Tiegelboden. Nach $^1/_4$stündigem Glühen überm Gebläse wurde gewogen; das Gewicht war viel zu hoch (Versuch No. 351). In der Hauptsache bildet sich hier augenscheinlich ein leicht schmelzbares Gemisch von Nickelsulfid und Nickeloxyd neben Nickelsulfat, welches jeder weiteren vollständigen Abröstung Widerstand leistet. Die Nickelschmelze konnte nur äusserst schwer nach vielmaligem Behandeln mit Borax wieder entfernt werden. Die Anwendung eines Platintiegels ist daher nicht nur unzweckmässig, sondern wegen der Gefahr des Durchschmelzens geradezu zu verwerfen.

Röstversuche im Porzellantiegel.

G. Weiss[3]) hatte die Abröstung von Nickelsulfid im Goochtiegel in der Muffel vorgenommen

[1]) Inauguraldiss. München 1906.
[2]) Vergl. Fussnote pag. 50.
[3]) Inauguraldiss. München 1906.

und damit gute Resultate erzielt. Ich begann meine Versuche damit, dass ich Filterasche und Niederschlag in einen bedeckten, gewöhnlichen Tiegel gab und nachdem ich die grösseren Stücke zerdrückt[1]) hatte, denselben 5 Minuten über die Bunsenflamme brachte. Als nach dieser Zeit der Deckel abgehoben wurde, war bereits wiederum Schmelzung eingetreten und zwar diesmal in der Art, dass sich lauter kleine Kügelchen vorfanden, die zum Teil metallisches Aussehen hatten; auch hier erwies sich das Gewicht als viel zu hoch (Versuch No. 352).

Nun wurde ein weiterer Versuch angesetzt und das trockene Sulfid über eine ganz kleine, 1—2 cm hohe Flamme gebracht. Der Schwefel brannte langsam von dem Tiegelrande gegen die Mitte zu ab und in kurzer Zeit war die Masse gleichmässig graugrün. Unter Anwendung der vollen Bunsenflamme wurde nun 1 Stunde geglüht; es ergab sich:

Versuch No. 353. 0,3944 g NiO.

Ein halbstündiges Glühen überm Gebläse verminderte das Gewicht auf

0,3908 g NiO.

Nach einmaligem Umwenden und weiterer $^1/_2$ stündiger Glühdauer resultierte

0,3817 g NiO.

Nochmalige Wiederholung dieser Prozedur ergab

0,3803 g NiO.

Nun wurde der Tiegel $^3/_4$ Stunden in die heisse Muffel gesetzt, das Gewicht erwies sich mit

0,3787 g NiO

als konstant.

[1]) Hiezu bediente ich mich anstatt des Platinspatels eines ausgezogenen, an der Spitze köpfchenförmig verdickten Glasstäbchens, welches, wie bereits früher angegeben, gereinigt wurde.

Die Abröstung im gewöhnlichen Tiegel ist demnach ziemlich schwer zu erreichen; die günstigen Erfahrungen, welche beim Mangan mit der Verwendung des Rosetiegels gemacht wurden, liessen auch hier auf Besserung schliessen. Vorgeröstet wurde wie früher, sodann 1 Stunde überm Brenner geglüht; befufs Begünstigung der Luftzirkulation wurde der Tiegel schief gestellt.

Versuch No. 354 ergab: 0,3822 g NiO.

Auf dem Gebläse verminderte sich das Gewicht, ohne dass gewendet wurde, auf

0,3786 g NiO;

in der Muffel und im elektrischen Ofen erfolgte keine weitere Abnahme.

Durch einmaliges Wenden konnte die Dauer des Glühens auf $^3/_4$ Stunden ermässigt werden; Versuch No. 355 ergab als konstant

0,3791 g NiO.

Röstversuche im Muffel- und elektrischem Ofen.

Das vorgeröstete Sulfid wurde im Rosetiegel, ohne umzuwenden, $^3{}_4$ Stunden in der Muffel geglüht; konstant blieb:

Versuch No. 356 0,3789 g NiO.

Der gleiche Versuch im Goochtiegel*) ausgeführt, ergab

Versuch No. 357 0,3788 g NiO,

Im elektrischen Widerstandsofen konnte die Röstdauer auf $^1/_2$ Stunde ermässigt werden.

Versuch No. 358 0,3785 g NiO.

*) Vorgeröstet wurde in der Art, dass der Goochtiegel, um Verluste zu vermeiden, in einen grösseren Porzellantiegel gestellt wurde.

Das Röstprodukt war frei von Schwefel- und Kieselsäure.

Die Abröstung des Nickelsulfids kann also bei Verwendung eines Rosetiegels bereits nach 1 stündiger Glühdauer überm Gebläse erreicht werden; glüht man in der Muffel oder im elektrischen Ofen, so genügen $^3/_4$, bezw. $^1/_2$ Stunde.

Kobalt.

Übelhör[1]) hatte mit Erfolg versucht, das Kobaltsulfid, welches er analog dem Nickelsulfid aus essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten hatte, durch Abrösten in Oxyd überzuführen und dieses Oxyd, welches sich seiner wechselnden Zusammensetzung halber, zur direkten Wägung nicht eignet, im Wasserstoffstrom zu reduzieren. Auf diese Weise gelangte er zu sehr genauen Resultaten.

Den nachfolgenden Versuchen dient die Übelhör[1])-sche Arbeit als Grundlage. Das trockene Sulfid wurde samt Filterasche in einen Rosetiegel gegeben, die grösseren Stückchen mit dem Glasstäbchen zerdrückt und um ein Zusammenschmelzen zu vermeiden, zunächst $^1/_4$ Stunde über kleiner Flamme vorgeröstet, sodann 1 Stunde in der Muffel geglüht. Das Röstprodukt, im wesentlichen Oxyduloxyd, brachte ich nach nochmaligem Zerkleinern der grösseren Stücke so quantitativ als möglich in ein gewogenes Schiffchen und reduzierte im Wasserstoffstrom $^1/_2$ Stunde bis zur Konstanz. Der Rest im Tiegel wurde zurückgewogen, als Oxyduloxyd angenommen und nach der Umrechnung auf Kobalt der Hauptmenge zugezählt.

[1]) Inauguraldissertation, München 1908.

Zur Fällung wurden verwendet:
10 ccm Kobaltchlorürlösung*) = 0,2910 g Co.
Gefunden wurden:
Versuch No. 359. 0,2909 g Co.
Versuch No. 360. 0,2911 g Co.
Das so erhaltene Kobalt erwies sich bei der Prüfung als frei von Schwefel- und Kieselsäure.

Zusammenfassung.

Die Sulfide des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts können durch Abrösten sämtlich in Oxyde übergeführt werden; doch gelingt die Umwandlung nicht immer unter den gleichen Bedingungen. Während z. B. das Eisensulfid bereits nach kurzem Glühen auf dem Bunsenbrenner vollständig in Oxyd übergeht, ist beim Nickel nur durch längere Gebläsewirkung dasselbe Ziel erreichbar. Die Sulfide des Mangans und Kobalts stehen in ihrem Verhalten in der Mitte zwischen beiden. Beim Mangansulfid ist starkes Erhitzen auf dem Gebläse allein aus dem Grunde erforderlich, um die Ueberführung in Oxyduloxyd zu bewerkstelligen, die bekanntlich erst bei Gebläsetemperatur erreicht wird.

III.

Trennung des Zinks von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt durch Schwefelwasserstoff in schwach mineralsaurer Lösung.

Von der Eigenschaft des Zinks aus schwach mineralsauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff gefällt zu werden, machte zuerst Schneider[1])

*) Vergl. Fussnote pag. 50.

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 29. (1881) 523

Gebrauch, indem er auf Grund derselben eine Trennungsmethode des Zinks von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt ausarbeitete. Wie pag. 14 bemerkt, wies er bei dieser Gelegenheit bereits auf die Tatsache hin, dass die Fällung des Zinks unter diesen Umständen keine vollständige sei, machte auch einige Angaben über die Koncentrationsbedingungen und die Grösse der nicht ausfallenden Zinkmengen, unterliess es aber ebenso, einen Weg anzugeben, die ins Filtrat übergehenden kleinen Zinkreste wieder zugewinnen, wie später E. Schürmann[1]) und H. Baubigny[2]), welche die Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt nach demselben Prinzip vorschlugen. Nach dem Vorgange Zimmermanns[3]) suchte Treadwell[4]) die Bildung von kolloidalem Zinksulfid durch Anwendung eines starken Elektrolyten zu verhindern, indem er das von Zimmermann vorgeschlagene Ammonrhodanat durch Ammonsulfat, bezw. Ammonchlorid ersetzte und damit befriedigende Resultate erhalten zu haben behauptet. Funk[5]) kontrollierte Treadwells Verfahren und bestätigt dessen Anwendbarkeit mit einer auf die Trennung von Zink und Kobalt bezüglichen Einschränkung.

Da es meine Absicht war, bei Ausführung der Trennung auch auf die nicht ausfallenden Zinkreste Rücksicht zu nehmen, bezw. auch diese zu gewinnen, war ich genötigt, eine Untersuchung darüber anzustellen, in welcher Weise die Abscheidung derselben neben grösseren Mengen des beigefügten Metalles

---

[1]) Liebigs Anal. **249**. (1888) 334.
[2]) Compt. Rend. 236—238, 450—453 (1889).
[3]) Liebigs Anal. **199**. 3. **204**. 226.
[4]) Z. f. anorg. Ch. **26**. 104—107. (1901).
[5]) Z. f. anal. Ch. **46**. 101—103. (1907).

zu erreichen war. Nach den Untersuchungen von E. F. Anthon[1]) und E. Schürmann[2]) kann eine ganze Reihe von Metallen unter sich durch fraktionierte Fällung mit Schwefelwasserstoff mit grösserer oder geringerer Genauigkeit getrennt werden. Dieses Verfahren beruht auf der Eigenschaft der Schwefelverbindungen sich mit Metallsalzlösungen umzusetzen. In der von Schürmann aufgestellten Reihe: Palladium, Quecksilber. Silber, Kupfer, Wismuth, Kadmium, Blei, Zink, Nickel, Kobalt, Eisen, Thallium, Mangan, wirkt das Sulfid jedes der genannten Metalle auf die Lösung je eines der folgenden im Sinne doppelter Umsetzung ein, während die Lösung je eines der vorhergehenden Metalle nicht verändert wird.

Daraus folgt, dass Zink von Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt durch fraktionierte Fällung getrennt werden kann. Um mich von der Zuverlässigkeit dieser Angaben und ihrer Anwendung auf den vorliegenden Fall zu überzeugen, führte ich einige Versuche aus, bei denen die Trennung kleiner Zinkreste von grösseren Mangan-, Eisen-, Nickel- und Kobaltmengen versucht werden sollte. Qualitative Vorversuche ergaben, dass das Zink von Nickel und Kobalt nach diesem Prinzip nur auf umständlichem Wege getrennt werden kann. Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass das angesäuerte Metallsalzgemisch (10 ccm $^1/_{100}$ norm. Zinklösung auf 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Metallsalzlösung) nahe der Siedehitze mit Schwefelwasserstoff gesättigt und tropfenweise Ammoniak zugefügt wurde, bis ein kleiner bleibender Niederschlag sich ausschied. Derselbe wurde abfiltriert, in Lösung gebracht, diese zur Trockene verdampft, mit ca. 10 ccm $^1/_{300}$ norm.

[1]) J. pr. Ch. **10**[1]. 353—356 (1837)
[2]) Lieb. Anal. **249**. 326—350 (1888).

Salzsäure aufgenommen, die kleine Zinkmenge mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht. Während durch dieses Verfahren bei Anwesenheit von Mangan und Eisen mit Leichtigkeit die Zinkreste gewonnen werden konnten, zeigte sich bei den Gemischen von Zink mit Nickel- und Kobaltlösungen, dass die ausgefällten Niederschläge keine Spur von Zink enthielten. Es erklärt sich diese Eigentümlichkeit aus der geringen Löslichkeit des einmal ausgefällten Nickel- und Kobaltsulfides; diese werden durch lokale Uebersättigung mit Ammoniak zunächst aus der Lösung herausgerissen und lösen sich im Gegensatz zum Mangan- und Eisensulfid in der überschüssigen verdünnten Säure beim Umschwenken nicht mehr auf, während die Fällung des Zinksulfids durch die noch vorhandene Säure verhindert wird. Man müsste daher einen unverhältnismässig grossen Nickel- bezw. Kobaltniederschlag herstellen, um sicher zu sein, dass derselbe sämtliches Zinksulfid enthält. In diesem Fall verfuhr ich nun so, dass ich die Metallsalzlösung samt Zinkrest zur Trockene verdampfte*), je nach Menge des Nickel- bezw. Kobaltsalzes mit 10—20 ccm $^{1}_{300}$ norm. Salzsäure aufnahm und die Trennung in derselben Weise wie bei der Hauptmenge durchführte. Die kleinen Zinksulfidmengen wurden wie früher in Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft. der Rückstand geglüht und als Oxyd gewogen.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erzielt:

Angewandt: 100 ccm $^{1}_{10}$ norm. Manganchlorürlösung.
10 ccm $^{1}_{100}$ norm. Zinkchloridlösung
= 3,9 mg Zn O.

*) Es empfiehlt sich, eine ziemlich tiefe Schale zu benützen, um das Herauskriechen der Ammonsalze zu vermeiden.

Gefunden:	Versuch No. 361.	Versuch No. 362.
	4,0 mg ZnO.	3,7 mg ZnO.

Angewandt: 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Eisenchloridlösung.
10 ccm $^1/_{100}$ norm. Zinkchloridlösung
= 3,9 mg ZnO.

Gefunden:	Versuch No. 363.	Versuch No. 364.
	4,0 mg ZnO.	3,7 mg ZnO.

Angewandt: 100 ccm $^1/_{10}$ norm Nickelchlorürlösung.
10 ccm $^1/_{100}$ norm. Zinkchloridlösung
= 3,9 mg ZnO.

Gefunden:	Versuch No. 365.	Versuch No. 366.
	4,1 mg ZnO.	3,9 mg ZnO.

Angewandt: 100 ccm $^1/_{10}$ norm. Kobaltchlorürlösung.
10 ccm $^1/_{100}$ norm. Zinkchloridlösung
= 3,9 mg ZnO.

Gefunden:	Versuch No. 367.	Versuch No. 368.
	3,7 mg ZnO.	3,9 mg ZnO.

Trennungsverfahren.

Die zu trennenden Metalle wurden in Form der abgewogenen Lösungen gemischt, je nach dem Zinkgehalt soweit verdünnt, dass die Flüssigkeit bezüglich dieses Metalles $^1/_{30}$ norm. war, und auch der Zusatz freier Salzsäure ($^1/_{300}$ norm) sowie der Gehalt an Ammonchlorid ($^1/_{10}$ norm) dieser Zinkkoncentration angepasst. In die Lösung wurde nun 1 Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur ein rascher Schwefelwasserstoffstrom geleitet und hierauf filtriert. Der mit reinem Wasser ausgewaschene Niederschlag samt Filter wurde in ein bedecktes Becherglas gebracht, verdünnte Salzsäure zugegeben und durch Erwärmen gelöst. Das Filtrat enthält das gesamte beigemengte Metall neben jenen Resten des ursprünglich vorhandenen Zinkgehaltes, über deren Grösse der erste Teil

dieser Abhandlung Aufschluss gibt. Diese wurden unter Berücksichtigung des bereits erwähnten Unterschiedes zwischen Mangan und Eisen einerseits und Nickel und Kobalt andererseits nach dem eben beschriebenen Verfahren gewonnen und der Hauptmenge des Zinksulfids beigefügt. Die Zinklösung wurde nach der im Anhang angegebenen Methode pag. 82—84 auf Zinkoxyd verarbeitet. Das zinkfreie Filtrat nebst Waschwässern wurde nach geeigneter Koncentration zum Kochen erhitzt und wie im 2. Abschnitt des näheren ausgeführt, weiter behandelt.

Analytische Belege.

a. Trennung von Zink und Mangan.

10 Teile Zink, 0 Teile Mangan.

Versuch No. 369

abgewogen: 10,5785 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3971 g ZnO
gefunden: 0,3970 g ZnO

Versuch No. 370

abgewogen: 10,5465 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3959 g ZnO
gefunden: 0,3961 g ZnO

8 Teile Zink, 2 Teile Mangan.

Versuch No. 371

abgewogen: 8,4588 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3175 g ZnO
2,1056 g $MnCl_2$-lösung = 0,0769 g Mn_3O_4
gefunden: 0,3178 g ZnO
0,0764 g Mn_3O_4

Versuch No. 372

abgewogen: 8,4071 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3156 g ZnO
2,1049 g $MnCl_2$-lösung = 0,0769 g Mn_3O_4
gefunden: 0,3159 g ZnO
0,0771 g Mn_3O_4

6 Teile Zink, 4 Teile Mangan.

Versuch No 373

abgewogen: 6,3396 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2380 g ZnO
4,2152 g $MnCl_2$-lösung = 0,1540 g Mn_3O_4
gefunden: 0,2383 g ZnO
0,1544 g Mn_3O_4

Versuch No. 374

abgewogen: 6,3405 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2380 g ZnO
4,2159 g $MnCl_2$-lösung = 0,1540 g Mn_3O_4
gefunden: 0,2374 g ZnO
0,1538 g Mn_3O_4

4 Teile Zink, 6 Teile Mangan.

Versuch No. 375

abgewogen: 4,2313 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1588 g ZnO
6,3083 g $MnCl_2$-lösung = 0,2303 g Mn_3O_4
gefunden: 0,1592 g ZnO
0,2300 g Mn_3O^4

Versuch No. 376

abgewogen: 4,2253 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1586 g ZnO
6,2929 g $MnCl_2$-lösung = 0,2299 g Mn_3O_4
gefunden: 0,1588 g ZnO
0,2298 g Mn_3O_4

2 Teile Zink, 8 Teile Mangan.

Versuch No. 377

abgewogen: 2,1251 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0798 g ZnO
8,4593 g $MnCl_2$-lösung = 0,3091 g Mn_3O_4
gefunden: 0,0805 g ZnO
0,3094 g Mn_3O_4

Versuch No. 378

abgewogen: 2,1130 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0793 g ZnO
8,3935 g $MnCl_2$-lösung = 0,3067 g Mn_3O_4
gefunden: 0,0799 g ZnO
0,3073 g Mn_3O_4

0 Teile Zink, 10 Teile Mangan.

Versuch No. 379

abgewogen: 10,5174 g $MnCl_2$-lösung = 0,3843 g Mn_3O_4
gefunden: 0,3846 g Mn_3O_4

Versuch No. 380

abgewogen: 10,5426 g $MnCl_2$-lösung = 0,3852 g Mn_3O_4
gefunden: 0,3848 g Mn_3O_4

b) Trennung von Zink und Eisen.

10 Teile Zink, 0 Teile Eisen.

Versuch No. 369

abgewogen: 10,5785 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3971 g ZnO
gefunden: 0,3970 g ZnO

Versuch No. 370

abgewogen: 10,5465 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3959 g ZnO
gefunden: 0,3961 g ZnO

8 Teile Zink, 2 Teile Eisen.

Versuch No. 381

abgewogen: 8,3916 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3150 g ZnO
2,1165 g $FeCl_3$-lösung = 0,0527 g Fe_2O_3
gefunden: 0,3148 g ZnO
0,0524 g Fe_2O_3

Versuch Nr. 382

abgewogen: 8,4117 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3158 g ZnO
2,1151 g $FeCl_3$-lösung = 0,0527 g Fe_2O_3
gefunden: 0,3165 g ZnO
0,0529 g Fe_2O_3

6 Teile Zink, 4 Teile Eisen.

Versuch No. 383

abgewogen: 6,3543 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2385 g ZnO
4,2323 g $FeCl_3$-lösung = 0,1055 g Fe_2O_3
gefunden: 0,2388 g ZnO
0,1056 g Fe_2O_3

Versuch No. 384

abgewogen: 6,3438 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2381 g ZnO
4,2314 g $FeCl_3$-lösung = 0,1054 g Fe_2O_3
gefunden: 0,2380 g ZnO
0,1048 g Fe_2O_3

4 Teile Zink, 6 Teile Eisen.

Versuch No. 385

abgewogen: 4,2171 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1583 g ZnO
6,2671 g $FeCl_3$-lösung = 0,1562 g Fe_2O_3
gefunden: 0,1584 g ZnO
0,1556 g Fe_2O_3

Versuch No. 386

abgewogen: 4,2533 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1596 g ZnO
6,3147 g $FeCl_3$-lösung = 0,1572 g Fe_2O_3
gefunden: 0,1589 g ZnO
0,1577 g Fe_2O_3

2 Teile Zink, 8 Teile Eisen.

Versuch No. 387

abgewogen: 2,1293 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0799 g ZnO
8,4629 g $FeCl_3$-lösung = 0,2107 g Fe_2O_3
gefunden: 0,0802 g ZnO
0,2103 g Fe_2O_3

Versuch No. 388

abgewogen: 2,1144 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0794 g ZnO
8,4602 g $FeCl_3$-lösung = 0,2107 g Fe_2O_3
gefunden: 0,0791 g ZnO
0,2109 g Fe_2O_3

0 Teile Zink, 10 Teile Eisen.

Versuch No. 389

abgewogen: 10,5911 g $FeCl_3$-lösung = 0,2637 g Fe_2O_3
gefunden: 0,2636 g Fe_2O_3

Versuch No. 390

abgewogen: 10,5835 g $FeCl_3$-lösung = 0,2635 g Fe_2O_3
gefunden: 0,2636 g Fe_2O_3

c) Trennung von Zink und Nickel.

10 Teile Zink, 0 Teile Nickel.

Versuch No. 369

abgewogen: 10,5785 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3971 g ZnO
gefunden: 0,3970 g ZnO

Versuch No. 370

abgewogen: 10,5465 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3959 g ZnO
gefunden: 0,3961 g ZnO

8 Teile Zink, 2 Teile Nickel.

Versuch No. 391

abgewogen: 8,4489 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3172 g ZnO
2,1249 g $NiCl_2$-lösung = 0,0760 g NiO
gefunden: 0,3174 g ZnO
0,0757 g NiO

Versuch No. 392

abgewogen: 8,4911 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3188 g ZnO
2,1121 g $NiCl_2$-lösung = 0,0755 g NiO
gefunden: 0,3180 g ZnO
0,0762 g NiO

6 Teile Zink, 4 Teile Nickel.

Versuch No. 393

abgewogen: 6,2845 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2359 g ZnO
4,3163 g $NiCl_2$-lösung = 0,1543 g NiO
gefunden: 0,2362 g ZnO
0,1543 g NiO

Versuch No. 394

abgewogen: 6,3179 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2372 g ZnO
4,2339 g $NiCl_2$-lösung = 0,1514 g NiO
gefunden: 0,2378 g ZnO
0,1512 g NiO

4 Teile Zink. 6 Teile Nickel.

Versuch No. 395

abgewogen: 4,2103 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1580 g ZnO
6,3458 g $NiCl_2$-lösung = 0,2269 g NiO
gefunden: 0,1586 g ZnO
0,2271 g NiO

Versuch No. 396

abgewogen: 4,2301 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1588 g ZnO
6,3512 g $NiCl_2$-lösung = 0,2271 g NiO
gefunden: 0,1590 g ZnO
0,2274 g NiO

2 Teile Zink, 8 Teile Nickel

Versuch No. 397

abgewogen: 2,1258 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0798 g ZnO
8,4679 g $NiCl_2$-lösung = 0,3027 g NiO
gefunden: 0,0799 g ZnO
0,3024 g NiO

Versuch No. 398

abgewogen: 2,1385 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0803 g ZnO
8,4187 g $NiCl_2$-lösung = 0,3010 g NiO
gefunden: 0,0796 g ZnO
0,3015 g NiO

0 Teile Zink, 10 Teile Nickel.

Versuch No. 399

abgewogen: 10,6126 g $NiCl_2$-lösung = 0,3794 g NiO
gefunden: 0,3796 g NiO

Versuch No. 400

abgewogen: 10,5530 g $NiCl_2$-lösung = 0,3773 g NiO
gefunden: 0,3776 g NiO

d) Trennung von Zink und Kobalt.

10 Teile Zink, 0 Teile Kobalt.

Versuch No. 369

abgewogen: 10,5785 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3971 g ZnO
gefunden: 0,3970 g ZnO

Versuch No. 370

abgewogen: 10,5465 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3959 g ZnO
gefunden: 0,3961 g ZnO

8 Teile Zink, 2 Teile Kobalt.

Versuch No. 401

abgewogen: 8,4691 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3179 g ZnO
2,1000 g $CoCl_2$-lösung = 0,0578 g Co
gefunden: 0,3178 g ZnO
0,0576 g Co

Versuch No. 402

abgewogen: 8,5001 g $ZnCl_2$-lösung = 0,3191 g ZnO
2,1138 g $CoCl_2$-lösung = 0,0582 g Co
gefunden: 0,3196 g ZnO
0,0578 g Co

6 Teile Zink, 4 Teile Kobalt.

Versuch No. 403

abgewogen: 6,3844 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2397 g ZnO
4,2312 g $CoCl_2$-lösung = 0,1165 g Co
gefunden: 0,2389 g ZnO
0,1161 g Co

Versuch No. 404

abgewogen: 6,3513 g $ZnCl_2$-lösung = 0,2384 g ZnO
4,2411 g $CoCl_2$-lösung = 0,1168 g Co
gefunden: 0,2379 g ZnO
0,1162 g Co

4 Teile Zink, 6 Teile Kobalt.

Versuch No. 405

abgewogen: 4,3221 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1623 g Zn O
6,3559 g $CoCl_2$-lösung = 0,1750 g Co
gefunden: 0,1628 g Zn O
0,1747 g Co

Versuch No. 406

abgewogen: 4,2300 g $ZnCl_2$-lösung = 0,1588 g Zn O
6,3370 g $CoCl_2$-lösung = 0,1745 g Co
gefunden: 0,1589 g Zn O
0,1746 g Co

2 Teile Zink, 8 Teile Kobalt.

Versuch No. 407

abgewogen: 2,1286 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0799 g Zn O
8,4210 g $CoCl_2$-lösung = 0,2318 g Co
gefunden: 0,0801 g Zn O
0,2314 g Co

Versuch No. 408

abgewogen: 2,1279 g $ZnCl_2$-lösung = 0,0799 g Zn O
8,4547 g $CoCl_2$-lösung = 0,2328 g Co
gefunden: 0,0797 g Zn O
0,2326 g Co

0 Teile Zink, 10 Teile Kobalt.

Versuch No. 409

abgewogen: 10,5706 g $CoCl_2$-lösung = 0,2910 g Co
gefunden: 0,2912 g Co

Versuch No. 410

abgewogen; 10,5803 g $CoCl_2$-lösung = 0,2913 g Co
gefunden: 0,2911 g Co

Übersicht der Resultate,

bezogen auf je 10 ccm Lösungsgemisch.

Sämtliche in folgender Tabelle (pag. 74 und 75) eingetragenen Werte sind auf wirkliche Normal-

lösungen*) (i = 1) reduziert, (vergl. Z. anorg. Ch. **34**, 394 1903) und durch Berechnung des Ausdruckes $a \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot \frac{1}{i}$ gewonnen, wobei a das experimentell gefundene Gewicht der Wägungsformen (Zn O, $Mn_3 O_4$, $Fe_2 O_3$, Ni O, Co), f_1 den Reduktionsfaktor auf die dem jeweiligen Mischungsverhältnis entsprechende Anzahl von Kubikcentimetern (2, 4, 6, 8 10) und f_2 den Reduktionsquozient für die Umrechnung in Metallwerte darstellen; ferner s das spezifische Gewicht und i den Index der betr. Lösung.

Beispiel: Bei Versuch No. 371, wobei 2,1056 g Mn Cl_2-lösung (s = 1,0520, i = 1,0071) 76,4 mg $Mn_3 O_4$ lieferten, beträgt der gesuchte, direkte Vergleichswert $76{,}4 \cdot \frac{2}{2{,}1056} \cdot 1{,}052 \cdot \frac{165}{229} \cdot \frac{1}{1{,}0071} = 54{,}6$ mg Mn. Dieser Ausdruck besteht aus zwei Teilausdrücken, einem variablen, jeweils von dem Gewicht der Lösung und jenem der zur Wägung gebrachten Substanz abhängigen $\left(76{,}4 \cdot \frac{2}{2{,}1056}\right)$ und einem konstanten $\left(\frac{165}{229} \cdot \frac{s}{i}\right)$. Letzterer Faktor berechnet sich für die von mir verwendeten Lösungen:

$$f_{Zn} = \frac{65{,}4 \cdot 1{,}0562}{81{,}4 \cdot 0{,}9742} = 0{,}87106 \qquad f_{Mn} = \frac{165 \cdot 1{,}0520}{229 \cdot 1{,}0071} = 0{,}75265$$

$$f_{Fe} = \frac{111{,}76 \cdot 1{,}0574}{159{,}76 \cdot 0{,}9884} = 0{,}74839 \qquad f_{Ni} = \frac{58{,}7 \cdot 1{,}0589}{74{,}7 \cdot 1{,}0137} = 0{,}82085$$

$$f_{Co} = \frac{1{,}05705}{0{,}9864} = 1{,}07162.$$

*) Mn = 55, Fe = 55,88, Ni = 58,7, Co = 59, Zn = 65,4.

Mischungs Verhältnis in Aequival.	Versuch No.	Mn			Zn		
		angewandt	gefunden	Diff.	angewandt	gefunden	Diff.
		mg	mg	mg	mg	mg	mg
0 : 5	369	—	—	—	327,0	326,9	— 0,1
	370	—	—	—	327,0	327,2	+ 0,2
1 : 4	371	55,0	54,6	— 0,4	261,6	261,8	+ 0,2
	372	55,0	55,1	+ 0,1	261,6	261,8	+ 0,2
2 : 3	373	110,0	110,3	+ 0,3	196,2	196,5	+ 0,3
	374	110,0	109,9	— 0,1	196,2	195,7	— 0,5
3 : 2	375	165,0	164,8	— 0,2	130,8	131,1	+ 0,3
	376	165,0	164,9	— 0,1	130,8	131,0	+ 0,2
4 : 1	377	220,0	220,2	+ 0,2	65,4	66,0	+ 0,6
	378	220,0	220,4	+ 0,4	65,4	65,9	+ 0,5
5 : 0	379	275,0	275,2	+ 0,2	—	—	—
	380	275,0	274,7	— 0,3	—	—	—

Mischungs Verhältnis in Aequival.	Versuch No.	Fe			Zn		
		angewandt	gefunden	Diff.	angewandt	gefunden	Diff.
		mg	mg	mg	mg	mg	mg
0 : 5	369	—	—	—	327,0	326,9	— 0,1
	370	—	—	—	327,0	327,2	+ 0,2
1 : 4	381	37,3	37,1	— 0,2	261,6	261,4	— 0,2
	382	37,3	37,4	+ 0,1	261,6	262,2	+ 0,6
2 : 3	383	74,5	74,7	+ 0,2	196,2	196,5	+ 0,3
	384	74,5	74,0	— 0,5	196,2	196,1	— 0,1
3 : 2	385	111,8	112,3	+ 0,5	130,8	130,9	+ 0,1
	386	111,8	112,2	+ 0,4	130 8	130,2	— 0,6
4 : 1	387	149,0	148,7	— 0,3	65,4	65,6	+ 0,2
	388	149,0	149,2	+ 0,2	65,4	65,1	— 0,3
5 : 0	389	186,3	186,2	— 0,1	—	—	—
	390	186,3	186,4	+ 0,1	—	—	—

Mischungs Verhältnis in Aequival.	Versuch No.	Ni			Zn		
		angewandt	gefunden	Diff.	angewandt	gefunden	Diff.
		mg	mg	mg	mg	mg	mg
0 : 5	369	—	—	—	327,0	326,9	— 0,1
	370	—	—	—	327,0	327,2	+ 0,2
1 : 4	391	58,7	58,5	— 0.2	261,6	261,8	+ 0.2
	392	58,7	59,2	+ 0,5	261,6	260,9	— 0,7
2 : 3	393	117,4	117,4	± 0	196,2	196,4	+ 0,2
	394	117,4	117,2	— 0,2	196,2	195,7	— 0,5
3 : 2	395	176,1	176,3	+ 0,2	130,8	131,3	+ 0,5
	396	176,1	176,3	+ 0,2	130,8	131.0	+ 0,2
4 : 1	397	234,8	234,6	— 0,2	65,4	65,5	+ 0,1
	398	234,8	235,2	+ 0,4	65,4	64,9	— 0,5
5 : 0	399	293,5	293,7	+ 0,2	—	—	—
	400	293,5	293,7	+ 0,2	—	—	

Mischungs Verhältnis in Aequival.	Versuch No.	Co			Zn		
		angewandt	gefunden	Diff.	angewandt	gefunden	Diff.
		mg	mg	mg	mg	mg	mg
0 : 5	369	—	—	—	327,0	326,9	— 0,1
	370	—	—	—	327,0	327,2	+ 0,2
1 : 4	401	59,0	58,8	— 0,2	261,6	261,5	— 0,1
	402	59,0	58,6	— 0,4	261,6	262,0	+ 0,4
2 : 3	403	118,0	117,6	— 0,4	196,2	195,5	— 0,7
	404	118,0	117,4	— 0,6	196,2	195,8	— 0,4
3 : 2	405	177,0	176,7	— 0,3	130,8	131,2	+ 0,4
	406	177,0	177,1	+ 0,1	130,8	130,9	+ 0,1
4 : 1	407	236,0	235,6	— 0,4	65,4	65,1	— 0,3
	408	236,0	235,8	— 0,2	65,4	65,2	— 0,2
5 : 0	409	295,0	295,2	+ 0,2	—	—	—
	410	295,0	294,8	— 0,2	—	—	—

Zusammenstellung der Gesamtergebnisse

1. Im ersten Abschnitt der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die günstigsten Bedingungen für die Fällung des Zinks aus schwach mineralsaurer Lösung zu ermitteln. Das Ergebnis der Versuche ist auf pag. 30 zusammengestellt. Absolut quantitative Fällung des Zinks konnte im Gegensatz zu wiederholt von anderer Seite geäusserten Behauptungen in keinem Fall erzielt werden. Die Grösse der in Lösung bleibenden kleinen Zinkreste wurde jedesmal bestimmt, so dass uns nun die Daten zur Verfügung stehen, um eine Entscheidung darüber treffen zu können, ob in einem gegebenen Fall mit Rücksicht auf die wechselnden Ansprüche an die Genauigkeit einmalige Zinkfällung genügt, oder ob noch eine Nachfällung ausgeführt werden soll.

2. Wie für Zink-, so wurde auch für Mangan-, Eisen-, Nickel- und Kobaltlösungen das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff unter Varierung der Metall- und Säurekoncentration untersucht, wobei mit Rücksicht auf den Hauptzweck der Arbeit in erster Linie die Grenze bestimmt werden sollte, bei der keine Fällung mehr eintritt. Die betreffenden Grenzwerte sind aus den pag. 31, 32 und 33 gegebenen und pag. 34—35 besprochenen Tabellen zu entnehmen.

Ein besonderer Hauptabschnitt wurde der Überführung der Sulfide des Zinks, Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts in die entsprechenden Oxyde durch oxydierendes Erhitzen (Abrösten) gewidmet. Als wesentlichstes Ergebnis dieser Versuche betrachte ich den exakten Nachweis einer Fehlerkompensation beim

Abrösten des Zinksulfids. (Belege: Versuch 329– 333) Dem damit eingetretenen Bedürfnis nach einer zuverlässigeren Methode der Ueberführung des Zinksulfids in wägbares Zinkoxyd kam ich durch Ausarbeitung eines neuen Verfahrens entgegen, das zu vollständig befriedigenden Resultaten führte. (Belege siehe Anhang *), II Teil). Gleichzeitig wurden die bisherigen Angaben über das Abrösten der Sulfide des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts auf inre Zuverlässigkeit geprüft und als zutreffend bestätigt, (Belege: Versuch No. 334—360).

4. Das zu den Untersuchungen über das Verhalten der Sulfide des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts benötigte Ausgangsmaterial verschaffte ich mir durch ein bisher nicht benütztes Verfahren, das Sulfidniederschläge der genannten Metalle auf nassem Wege herzustellen gestattet, die sich in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten auf das vorteilhafteste von den nach den bisherigen Vorschriften gewonnenen Schwefelverbindungen auszeichnen. Der Umstand, dass sämtliche auf diese Art erhaltenen Niederschläge sich als frei von Kieselsäure erwiesen, macht uns dieses Verfahren besonders wertvoll, da damit ammoniakalische und ätzend-alkalische Fällungen, die bekanntlich stets zu mehr oder weniger stark kieselsäurehaltigen und nur auf umständliche Weise davon zu befreienden Niederschlägen führen, in Zukunft ausgeschaltet bleiben können.

---

*) Der erste Teil des Anhangs enthält eine kleine Untersuchung über die Möglichkeit der Überführung von Zinksulfat in Zinkoxyd durch Erhitzen auf dem Gebläse und im Muffelofen, mit der Absicht angestellt, die obere Grenze der Zinksulfatgewichte zu bestimmen, für welche die Umwandlung noch quantitativ verläuft.

5. Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit, eine quantitative Methode zur summarischen Trennung des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts vom Zink auszuarbeiten, ist nach den durch die Versuche No. 369—410 erbrachten und auf den beigegebenen Übersichtstabellen (pag. 74 u. 75) zusammengestellten analytischen Belegen als gelöst zu betrachten. Ausser den bei den erwähnten Versuchen gewählten Mischungsverhältnissen sind noch zwei Fälle zu berücksichtigen; nämlich die Trennung sehr kleiner Zinkmengen von grösseren Quantitäten der übrigen Metalle und die Bestimmung kleiner Mengen der letzteren bei Gegenwart eines relativ grossen Zinkgehaltes. Der erste Fall ist bereits durch die pag. 61—64 gegebenen Vorschriften zur Abscheidung der kleinen Zinkreste aus den Filtraten des Hauptzinksulfidniederschlages im positiven Sinne erledigt; was den zweiten Fall betrifft, so führt sich derselbe nach Abscheidung der Hauptzinkmengen und Eindampfen des Filtrates zu geeigneter Konzentration der nun in Lösung befindlichen Metalle (Zinkrest + beigemengtes Metall) von selbst auf die Aufgabe zurück, die Trennung, wenn auch im kleinen Masstabe für ein Mengenverhältnis durchzuführen, das bereits unter den Fällen einbegriffen ist, welche in den Übersichtstabellen berücksichtigt sind.

Der einzige Nachteil der Methode, der in der nicht ganz quantitativen Fällbarkeit des Zinks besteht, welcher aber, sofern überhaupt auf die kleinen Zinkreste Rücksicht genommen werden soll, durch eine nachträgliche, übrigens ganz einfache Operation behoben werden kann, ist gegenüber den Vorteilen, welche die Eigenschaften der aus schwach mineralsauren Lösungen gefällten Zinksulfidniederschläge bieten, von untergeordneter Bedeutung.

Anhang.

I.

Über die Umwandlung von Zinksulfat durch Glühen in Zinkoxyd.

Bekanntlich behauptet Euler[1]), dass auch verhältnismässig grössere Zinksulfatmengen durch andauerndes Glühen in Oxyd verwandelt werden können. Nach Versuchen von Weiss[2]) ist diese Angabe nicht ganz richtig, da hartnäckig kleine Schwefelsäurereste zurückgehalten werden. Es lag mir nun daran, die Grenze festzustellen, bis zu welchem Zinksulfatgewicht noch vollständige Umwandlung durch Glühen erzielt werden kann. Zu diesem Zwecke stellte ich noch einige Versuche an. Die Zinksulfatlösung wurde direkt in einen Tiegel gewogen, vorsichtig auf einer Asbestplatte zur Trockene abgedampft, zunächst überm Gebläse und dann im Muffelofen geglüht.

Abgewogen: 1 ccm Zinksulfatlösung = 39,8 mg ZnO

Gefunden:	Versuch No. 411	Versuch No. 412
	40 mg ZnO	39,9 mg ZnO

In der Muffel trat nach $^1/_2$-stündigem Glühen keine weitere Gewichtsänderung ein.

Abgewogen: 2 ccm Zinksulfatlösung = 79,6 mg ZnO

Gefunden:	Versuch No. 413	Versuch No. 414
	79,9 mg ZnO	79,8 mg ZnO

$^1/_2$-stündiges Glühen in der Muffel ergab:

79,7 mg ZnO	79,6 mg ZnO

---

[1]) Z. f. anorg. Ch. **25**. 146.

[2]) Inauguraldissertation München 1906.

Abgewogen: 5 ccm Zinksulfatlösung = 0,1990 g Zn O
Nach leichtem Glühen überm Gebläse und $^1/_4$ stündigem Erhitzen in der Muffel ergab sich als konstant:

Versuch No. 415	Versuch No. 416
0,2002 g Zn O	0,1998 g Zn O

Weiss hatte bei Anwendung von 10 ccm Zinksulfatlösung ein Plus von 1,1—1,6 mg Zinkoxyd erhalten; demnach geht aus diesen Versuchen hervor, dass Zinksulfatmengen, bis ca. 80 mg Oxyd entsprechend, durch Glühen quantitativ in Oxyd übergeführt werden können.

II.

Umwandlung gefällten Zinksulfides in wägbares Zinkoxyd.

Die Versuche, Zinksulfid direkt in Oxyd überzuführen, hatten ergeben, dass richtige Resultate nur durch eine Fehlerkompensation zu erzielen sind; dies machte es notwendig, ein hievon unabhängiges Verfahren ausfindig zu machen. Da nach dem ersten Teil des Anhangs Zinksulfatmengen, bis zu 80 mg Oxyd entsprechend durch Glühen in Oxyd verwandelt werden können, versuchte ich zunächst, das Sulfid durch Auflösen in Salpetersäure in ein Gemenge von Nitrat und Sulfat und dieses dann durch Glühen in Oxyd überzufuhren. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wies auch nach längerer Behandlung in der Muffel noch einen beträchtlichen Gehalt an Sulfat auf, so dass ich es vorzog, einen anderen Weg einzuschlagen; ich entfernte den Schwefel durch Auflösen des Sulfides in Salzsäure als Schwefelwasserstoff, und versuchte erst dann die Umwandlung der Zinkchloridlösung in Nitrat durch Abdampfen mit koncentrierter Salpetersäure.

Vorversuche.

Um festzustellen, welcher Mengen von Salpetersäure man bedarf, um Zinkchloridlösung in Nitrat zu verwandeln, stellte ich zunächst folgende Versuche an:

10 ccm Normalzinkchloridlösung wurden in einem grösseren Porzellantiegel eingedampft, bis keine Salzsäuredämpfe mehr zu bemerken waren. Hierauf wurde der Tiegel wieder mit konzentrierter Salpetersäure aufgefüllt, nochmals eingedampft und nach Wiederholung der gleichen Prozedur mit Silbernitrat auf Chlor geprüft; solches konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

Es fragte sich nun, ob das so erhaltene Nitrat beim Glühen quantitativ in Oxyd übergeht. Um darüber Aufschluss zu erhalten, wurden gewogene Zinkstückchen in Salzsäure gelöst, die Lösung in einen Tiegel gespült, eingedampft, in Nitrat verwandelt und geglüht. Dabei hat man auf folgendes zu achten:

1. Das Zinkchlorid muss vollständig mit der Salpetersäure in Berührung kommen, da sonst beim Glühen Verluste durch Flüchtigkeit etwaigen nicht umgewandelten Chlorides eintreten.

2. Die Salpetersäure darf nicht hinzugefügt werden, bevor das eingedampfte Chlorid erkaltet ist, da sonst eine zu stürmische Chlorentwicklung Verluste bedingt.

3. Beim Glühen ist Vorsicht am Platze, um ein Spritzen des Nitrates zu vermeiden.

Versuch No. 417

0,3370 g Zink ergaben inkl. Eisen*):

0,4101 g Zn O = 100,04 %

*) Der geringe Eisengehalt des angewandten Zinks (0,07 %) blieb hier unberücksichtigt. Derselbe würde am Schlusswerte erst in der 5. Dezimale der Gramme sich äussern.

Versuch No. 418

0,4077 g Zink ergaben:
0,5076 g ZnO = 100,03 %

Versuch No. 419

0,4763 g Zink ergaben:
0,5927 g ZnO = 99,98 %

Das Zinkoxyd erwies sich bei der Prüfung mit konzentrierter Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung als frei von Nitrat.

Überführung von Zinksulfid in Oxyd.

Das durch Auflösen und Fällen von Zinkmetall erhaltene Sulfid wurde in ein bedecktes Becherglas gebracht, vorsichtig Salzsäure zugegeben und nach einiger Zeit durch Erhitzen auf dem Wasserbade der Schwefelwasserstoff vertrieben. Die filtrierte Lösung samt Waschwasser wurde eingeengt, in einen gewogenen Tiegel gespült und die Salzsäure vollständig verflüchtigt, sodann wurde einmal mit 15 ccm konzentrierter Salpetersäure aufgefüllt, eingedampft und diese Operation noch zweimal mit je 5 ccm Salpetersäure wiederholt. Zuletzt wurde auf dem Gebläse bis zur Konstanz geglüht. Vielfache Versuche hatten ergeben, dass bei dieser Arbeitsweise das Zinkoxyd am Schlusse vollkommen chlorfrei erhalten wird.

Versuch No. 420

0,3433 g Zink ergaben: 0,4278 g ZnO = 100,12 % Zn
0,07 % Fe
100,19 %

Versuch No. 421

0,2666 g Zink ergaben: 0,3331 g ZnO = 100,33 % Zn
0,07 % Fe
100,40 %

Diese hohen Resultate konnten möglicherweise daher rühren, dass in der salzsauren Lösung Schwefelverbindungen zurückgeblieben waren, welche bei der Aufnahme mit Salpetersäure Sulfat bildeten; eine Prüfung mit Baryumchlorid ergab auch:

Versuch No. 420

2,4 mg $BaSO_4$ = 0,8 mg SO_3
= 0,19 %

Versuch No. 421

2,7 mg $BaSO_4$ = 1,0 mg SO_3
= 0,35 %

Nach Abzug dieser Beträge verbleiben

Versuch No. 420	Versuch No. 421
100,00 %	100,05 %

demnach theoretisch richtige Resultate.

Die nachfolgenden Untersuchungen beschäftigten sich damit, zu ermitteln, woher der Schwefelgehalt stammt, da es wohl kaum anzunehmen ist, dass Schwefelwasserstoff zurückbleibt und so Sulfatbildung veranlasst. Um Aufklärung zu schaffen, wurden ca. 0,6 g Zink aufgelöst, gefällt, der Niederschlag wie bisher wieder in Zinkchlorid verwandelt, filtriert und in drei Teile geteilt.

Teil eins wurde lediglich zur Entfernung der Salzsäure eingedampft und auf Baryumsulfat geprüft; solches war nicht vorhanden.

Teil zwei wurde zunächst wie Probe eins eingedampft, hierauf in Nitrat verwandelt und dieses auf Schwefel geprüft; es war ebenfalls vollständig frei davon.

Teil drei wurde in Nitrat verwandelt und dieses geglüht; bei der Prüfung auf Schwefel ergab sich ein leichter Baryumsulfatniederschlag.

Der Schwefel ist also augenscheinlich erst beim Glühen in das Oxyd gelangt und zwar durch Aufnahme aus dem Leuchtgase.

Um nun die Flammengase abzuhalten, wurde der nächste Versuch in der Art angestellt, dass der das Zinkoxyd enthaltende Tiegel in eine kreisrund ausgeschnittene Asbestplatte eingesetzt wurde, wodurch der Inhalt desselben der Einwirkung der Feuergase entzogen war.

Die Probe ergab:

Versuch No. 422

0,3741 g Zink ergaben: 0,4652 g ZnO = 99,90 % Zn
0,07 % Fe
99,97 %

und erwies sich als vollständig frei von Schwefel.

In gleicher Weise wurden noch drei weitere Bestimmungen ausgeführt.

Versuch No. 423

0,3329 g Zink ergaben: 0,4142 g ZnO = 99,96 % Zn
0,07 % Fe
100,03 %

Versuch No. 424

0,3816 g Zink ergaben: 0,4747 g ZnO = 99,94 % Zn
0,07 % Fe
100,01 %

Versuch No. 425

0,3681 g Zink ergaben: 0,4581 g ZnO = 99,98 % Zn
0,07 % Fe
100,05 %